

vermuthlich die Muttersubstanz des Vanillins ist, nach welchem zuweilen präservirte Spargel in ausgesprochener Weise schmecken. In ganz der nämlichen Weise wie aus Spargel lässt sich nun Coniferin auch aus der Schwarzwurzel (*Scorzonera hispanica* L.) gewinnen; die reine Substanz stimmte nach Zusammensetzung und allen Eigenschaften vollkommen mit der früher schon wiederholt beschriebenen überein, insbesondere wurde auch das früher angegebene Drehungsvermögen  $\alpha_D = -67^\circ$  wieder beobachtet, welches fast genau mit der von Landolt aufgestellten Ziffer zusammenfällt. Neben Coniferin ist auch etwas Vanillin vorhanden; ausserordentlich kräftig duften die gelben Blüten der Schwarzwurzel nach Vanillin, doch gelang es nicht, dieses aus dem Auszuge derselben rein abzuscheiden; es wurde stets eine dickflüssige, ölige, stark nach Vanille riechende Masse erhalten, die aber nicht krystallisirte, vermuthlich weil noch andere aldehydartige, aber flüssige Bestandtheile vorhanden sind, welche durch die angewandten Reinigungsverfahren und angesichts der geringen Menge verfügbaren Materiales nicht in genügender Weise abgetrennt werden konnten.

**479. K. Auwers und H. Kauffmann: Ueber stereoisomere Derivate der symmetrischen Dimethylglutarsäuren.**

(Eingegangen am 1. November.)

*Einleitung.*

Die nachfolgende Arbeit wurde unternommen, einmal um die vor etwa zwei Jahren von Auwers und Jackson<sup>1)</sup> dargestellte Dioxydimethylglutarsäure,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$ , näher zu untersuchen, zweitens um gewisse Unregelmässigkeiten aufzuklären, die anscheinend bei der Bromirung der stereoisomeren Dimethylglutarsäuren auftraten. Nach den Gesetzmässigkeiten, welche sich bezüglich der Bromirung aliphatischer Carbonsäuren ergeben haben<sup>2)</sup>, musste man erwarten, dass diese Säuren zwei Atome Brom aufnehmen würden. Thatsächlich entstanden aber bei einer grösseren Anzahl energischer Bromirungsversuche bromärmere Producte, welche anfangs

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 1614.

<sup>2)</sup> Vergl. diese Berichte XXIV, 2215.

für einfach bromirte Dimethylglutarsäuren gehalten wurden. Die allgemeine Regel schien also bei diesen Säuren eine Ausnahme zu erleiden.

Wir haben nun zunächst festgestellt, dass diese Ausnahme nur eine scheinbare ist, indem nachgewiesen werden konnte, dass unter geeigneten Bedingungen aus der Dimethylglutarsäure (102°) das erwartete normale Bromirungsproduct, eine zweifach bromirte Di-

methylglutarsäure,  $\text{CH}_3 \cdot \underset{\text{CO}_2\text{H}}{\text{C}} \cdot \text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \underset{\text{CO}_2\text{H}}{\text{C}} \cdot \text{Br} \cdot \text{CH}_3$ , vom Schmelz-

punkt 150°, oder deren bei 94—95° schmelzendes Anhydrid auftritt. Erst durch eine secundäre Reaction, nämlich durch den zersetzenden Einfluss des Wassers, entstehen unter Abspaltung von einem Molekül Bromwasserstoff aus der Dibromsäure jene bromärmeren Säuren, welche als isomere

Monobromlactonsäuren von der Formel  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{Br}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \underset{\text{CO}_2\text{H}}{\text{C}} \cdot \text{CH}_3$

aufzufassen sind. Diese beiden Säuren schmelzen bei 197° bzw. 112°; sie wurden in gleicher Weise bei der Bromirung der hochschmelzenden Dimethylglutarsäure erhalten.

Die erwähnten vier bromhaltigen Verbindungen lassen sich sämtlich durch anhaltendes Kochen mit Wasser oder durch Einwirkung von kaltem Alkali in die entsprechenden hydroxylierten Säuren überführen. Hierbei liefern die Dibromsäure, ihr Anhydrid und die niedrigschmelzende Bromlactonsäure die bereits oben genannte Dioxydimethylglutarsäure vom Schmelzpunkt 99°, während aus der isomeren Bromlactonsäure eine bei 188° schmelzende Oxylactonsäure,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \underset{\text{CO}_2\text{H}}{\text{C}} \cdot \text{CH}_3$ ,

entsteht. Beide Oxysäuren spalten bei der trocknen Destillation Wasser ab und gehen in ein und dasselbe

Dilacton,  $\text{CH}_3 \cdot \underset{\text{O}}{\text{C}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \underset{\text{O}}{\text{C}} \cdot \text{CH}_3$ , über, dessen Schmelzpunkt bei 102°

bis 103° liegt. Durch Hydratation — längeres Kochen mit Alkali und Ansäuern — lässt sich das Dilacton in die mehrfach erwähnte Dioxyssäure verwandeln, während die Oxylactonsäure bei der gleichen Behandlung unverändert bleibt und keine Dioxyssäure liefert. Es gelingt jedoch, Derivate dieser in freiem Zustande nicht existenzfähigen zweiten Dioxyssäure darzustellen, denn durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf die einzelnen Oxyderivate erhält man zwei verschiedene Körper, welche beide die Zusammensetzung eines Dihydrizids einer

Dioxydimethylglutarsäure,  $\text{CH}_3 \cdot \underset{\text{CH}_2}{\text{C}}(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$ , besitzen.

$\text{CH}_3 \cdot \underset{\text{CH}_2}{\text{C}}(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$

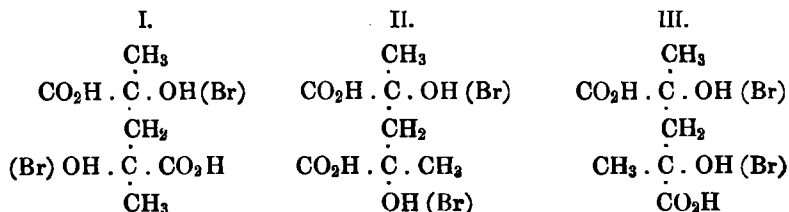
Die eine Verbindung entsteht aus der in freiem Zustand beständigen Dioxysäure, sowie aus dem Dilacton, das Isomere aber aus der Oxy lactonsäure.

Im Laufe unserer Arbeit wurden die beiden Oxysäuren und das Dilacton von Zelinsky <sup>1)</sup> auf einem ganz anderen Wege, ausgehend vom Cyanhydrin des Acetylacetons, dargestellt, und auch bereits die gegenseitigen Beziehungen und Isomerieverhältnisse dieser drei Körper in einer interessanten Abhandlung klargelegt. Wir haben die Beobachtungen dieses Forschers in jeder Beziehung bestätigt gefunden, nur zeigten die von uns dargestellten Körper meist etwas niedrigere Schmelzpunkte als Zelinsky für seine Präparate angiebt.

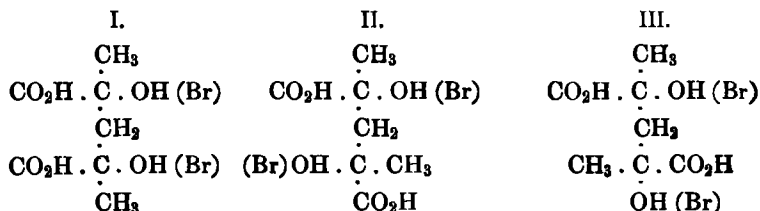
Die Isomerie sowohl der bromhaltigen wie der hydroxylhaltigen Derivate lässt sich nur auf stereochemischem Wege deuten. Alle diese Verbindungen enthalten zwei gleichartig asymmetrische Kohlenstoffatome, können daher entweder als Vereinigungen entgegengesetzt optisch activer Moleküle, d. h. als sogenannte racemische Substanzen auftreten, oder als Körper, welche nach Art der inactiven Weinsäure durch intramoleculare Compensation inactiv sind.

Diese beiden Configurationen der Brom- bzw. Oxysäuren können in ihren verschiedenen mehr oder weniger »begünstigten« Lagen durch folgende Schemata veranschaulicht werden, wobei von der racemischen Configuration der Kürze halber nur die eine Componente dargestellt werden möge:

#### A. Racemische Modification.



#### B. Intramoleculare inactive Modification.



Von den drei Lagen der racemischen Modification ist offenbar die unter I. dargestellte nach den von Wislicenus entwickelten An-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIV, 4006.

schauungen die wenigst begünstigte, während man die beiden anderen als etwa gleich begünstigt auffassen kann. Das Gleiche gilt von den Configurationen der intramolecular inactiven Modification.

Vergleicht man an der Hand des Modells<sup>1)</sup> die begünstigten Configurationen unter einander, so sieht man, dass nur in Form der racemischen Modification eine Dibrom- bzw. Dioxysäure bestehen kann, während in den begünstigten Lagen der inactiven Modification sich je ein Bromatom bzw. eine Hydroxylgruppe und eine Carboxylgruppe so nahe kommen, dass der Austritt von einem Molekül Bromwasserstoff bzw. Wasser wahrscheinlich wird.

Hiernach gehören die Dibromsäure (150°) und die Dioxysäure (99°) der racemischen Modification an, ebenso ferner das Anhydrid der Dibromsäure und die niedrigschmelzende Bromlactonsäure (112°) weil auch diese beiden Substanzen wie die Dibromsäure durch Alkali in die Dioxysäure übergeführt werden. Umgekehrt muss man der hochschmelzenden Oxy lactonsäure (188°), da sie sich nicht durch Hydratation in eine Dioxysäure verwandeln lässt, sondern sofort Wasser abspaltet, ein intramolecular inactives Molekül zuschreiben und in gleicher Weise der hochschmelzenden Bromlactonsäure (197°), da jene Oxysäure durch Einwirkung von Natronlauge aus dieser bromirten Säure entsteht.

Untersucht man endlich am Modell, welche Configuration dem Dilacton zukommt, so findet man, dass diese Substanz der racemischen Modification angehören wird, da nur bei dieser Anordnung der Atomgruppen ein zweimaliger Austritt von Wasser ohne übermässige Spannung im Molekül möglich ist. Mit dieser Annahme stehen die That-sachen im besten Einklang, da das Dilacton durch Hydratation in die racemische Dioxysäure übergeführt wird.

Zelinsky ist bezüglich der Configuration der Oxyderivate zu derselben Auffassung gelangt.<sup>2)</sup>

So weit bieten die herrschenden stereochemischen Theorien für die Isomerie der vorliegenden Körper und ihre gegenseitigen Beziehungen im allgemeinen eine befriedigende Erklärung; es bleiben jedoch einige That-sachen übrig, deren Verständniss Schwierigkeiten bietet.

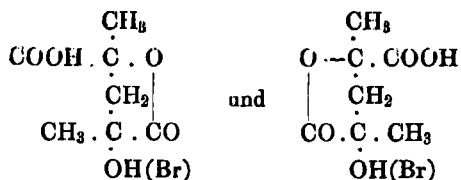
<sup>1)</sup> Da die stereochemischen Formeln auf der Ebene des Papiers, sobald es sich um Ketten von 3 und mehr Kohlenstoffatomen handelt, nur eine sehr ungenügende Vorstellung von der räumlichen Lagerung der Atome gewähren, ist die Construction dieser Configurationen mit Hilfe der Kekulé'schen oder Friedländer'schen Modelle zum Verständniss wesentlich erforderlich.

<sup>2)</sup> Ganz analoge Isomerieverhältnisse liegen anscheinend bei den beiden Oxy caprolactonen vor, welche Fittig (Ann. Chem. Pharm. 268, 38 ff.) aus der Hydrosorbinsäure gewann, sowie bei den isomeren Phenylbrom-butylolactonen und Phenyl-oxybutylolactonen, welche derselbe Forscher (a. a. O. S. 57 ff.) aus der Phenylisocrotonsäure darstellte.

Zuerst kann es befremdlich erscheinen, dass die Dibromsäure so ausserordentlich leicht ein Molekül Bromwasserstoff abspaltet — eine wässrige Lösung der freien Säure verliert schon bei gewöhnlicher Temperatur rasch Bromwasserstoff unter Bildung beider Bromlactonsäuren — während die Dioxysäure von ganz analoger Configuration nicht die entsprechende Neigung zur Wasserabspaltung zeigt, sondern beständig ist. Dieser Unterschied würde verschwinden, wenn man die Dioxysäure in festem Zustand als Oxylactonsäure + 1 Mol. Wasser auffasst. Der experimentelle Nachweis für die Berechtigung dieser Annahme hat sich bis jetzt allerdings noch nicht erbringen lassen, doch spricht für sie der Umstand, dass in kalter wässriger Lösung sich die Säure nach Zelinsky's und unseren Versuchen bei der Titrierung thatsächlich genau wie die Säure 188° verhält, d. h. wie eine einbasische Oxylactonsäure.

Der Umstand, dass nur ein Molekül Bromwasserstoff, bezw. Wasser abgespalten wird, obwohl sich zwei Bromatome, bezw. Hydroxylgruppen in  $\gamma$ -Stellung zu je einer Carboxylgruppe befinden, wird am Modell leicht verständlich, wie dies bereits kürzlich von Carlson <sup>1)</sup> bei Gelegenheit einer analogen Untersuchung hervorgehoben wurde. Gleichzeitig findet man aber auch, dass sich ohne Schwierigkeit eine Configuration construiren lässt, in der beide Hydroxylgruppen gleich weit von den beiden Carboxylgruppen entfernt sind, und damit die Möglichkeit zur Bildung eines völlig symmetrisch gebauten Dilactons gegeben ist. Die Entstehung des Dilactons bei höherer Temperatur würde hierdurch ihre genügende Erklärung finden. Dass das gleiche Dilacton auch bei der Destillation der isomeren Oxylactonsäure (128°) entsteht, ist auf eine intramoleculare Umlagerung bei dieser Reaction zurückzuführen.

Auffallen könnte es weiter, dass sämtliche racemischen Körper, nämlich die Dibromsäure (150°), die Bromlactonsäure (112°), die Dioxysäure (99°) und das Dilacton (103°) niedriger schmelzen als die Bromlactonsäure (197°) und die Oxylactonsäure (188°), denen durch intramoleculare Compensation inactive Moleküle zugeschrieben wurden. Bei näherer Ueberlegung am Modell findet man jedoch, dass auch die Moleküle der letzten beiden Körper in zwei verschiedenen Formen die Spiegelbilder von einander sind auftreten können:



<sup>1)</sup> Diese Berichte XXV, 2728.

Auch diese Verbindungen werden mithin sozusagen dimolecular sein, d. h. in gewissem Sinne eine »racemische« Constitution besitzen, und damit verschwindet das Auffallende der Erscheinung.

Grössere theoretische Schwierigkeiten bietet dagegen die gleichzeitige Entstehung der hochschmelzenden, intramolecular inactiven Bromlactonsäure aus der racemischen Dibromsäure neben dem normaler Weise zu erwartenden Product, der gleichfalls racemischen niedrighschmelzenden Bromlactonsäure. Anfangs vermuthete man, dass die Dibromsäure keine einheitliche Substanz, sondern ein Gemisch einer inactiven und einer racemischen Säure sei, worauf gewisse Unregelmässigkeiten im Schmelzpunkt der Säure hinzudeuten schienen. Wie im experimentellen Theil näher ausgeführt werden wird, beruht jedoch dieser Umstand auf andern Ursachen und spricht nicht gegen die Einheitlichkeit der Säure; auch ein mit besonderer Sorgfalt gereinigtes und auf seine Einheitlichkeit geprüftes Präparat der Säure lieferte bei der Zersetzung durch kaltes Wasser ein Gemisch beider Bromlactonsäuren.

Dass auch abgesehen davon die Annahme, die Dibromsäure sei ein Gemisch von zwei Säuren verschiedener Configuration, zur Erklärung der Thatsachen nicht ausreicht, beweisen folgende Versuche.

Eine Probe Dibromsäure wurde mit kalter Natronlauge behandelt: hierbei ging sie fast vollständig in die racemische Dioxysäure über, nur sehr geringe Mengen der intramolecular inactiven Oxy lactonsäure wurden gebildet. Eine andere Probe desselben Präparats wurde mit Wasser gekocht: in diesem Falle entstand fast nur die intramolecular inactive Bromlactonsäure (197°). Endlich wurde eine dritte Probe in kaltem Wasser gelöst und die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur eingedunstet: es wurden ungefähr gleiche Mengen der beiden Bromlactonsäuren und wenig unveränderte Dibromsäure gewonnen.

Es bleibt mithin nichts übrig, falls man die gegebenen stereochemischen Entwicklungen gelten lassen will, als auch in diesem Fall eine intramoleculare Umlagerung der Atome anzunehmen. Dafür spricht die Thatsache, dass, soweit unsere Versuche reichen, die Menge der aus der Dibromsäure durch Wasser entstehenden hochschmelzenden Bromlactonsäure mit steigender Temperatur zunimmt.

Uebrigens muss man auch bei einer Reihe von anderen Reactionen der in Rede stehenden und analogen Säuren eine derartige Umlagerung, einen »Platzwechsel«, annehmen. So lässt sich z. B. die Thatsache, dass Acetylchlorid beide Dimethylglutarsäuren in dasselbe Anhydrid überführt, wenn man sich der üblichen stereochemischen Auffassung von der Isomerie dieser beiden Säuren anschliesst, nur verstehen, wenn man in einem der beiden Fälle eine Wanderung, einen Platzwechsel, der Atome oder Gruppen vor sich gehen lässt. Zu der gleichen Annahme ist man genöthigt, um die gleichzeitige

Entstehung der beiden Bromlactonsäuren aus jeder der beiden Dimethylglutarsäuren bei ihrer Bromirung zu erklären. Hierher gehört ferner die Reduction der Pyrocinchonsäure zu den beiden isomeren symmetrischen Dimethylbernsteinsäuren und ebenso die Rückverwandlung dieser beiden Säuren in Pyrocinchonsäure bei der Bromirung. Weitere Beispiele bilden die zahlreichen, unter verschiedenen Bedingungen stattfindenden Umwandlungen der disubstituirten Bernsteinsäuren, Glutarsäuren u. s. w. in einander und andere Fälle mehr.

Es entsteht die Frage, ob unsere heutigen stereochemischen Theorien für diese zahlreichen interessanten Reactionen eine genügende Erklärung zu bieten vermögen. Ohne auf Einzelheiten einzugehen, was der Raum verbieten würde, mögen wenigstens einige allgemeine Andeutungen gestattet sein.

Isomeren gesättigter aliphatischer Dicarbonsäuren, die sich rein structurtheoretisch nicht erklären lassen, sind bisher mit Sicherheit ausschliesslich bei Säuren mit zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen nachgewiesen worden. Da derartige Verbindungen nach der van't Hoff'schen Lehre in zwei inactiven Modificationen auftreten können, so hat man ganz allgemein diese Isomeren auf den analogen Fall der Weinsäuren zurückgeführt und in gleicher Weise gedeutet. Offenbar war dies die nächstliegende Erklärung, die auch heute noch die beste ist und wohl von der weitaus überwiegenden Mehrzahl der Chemiker angenommen ist. Allerdings ist noch immer nicht die Spaltung einer der zahlreichen symmetrisch dialkylirten Bernsteinsäuren, Glutarsäuren u. s. w. durchgeführt worden, was vom theoretischen Standpunkt aus sehr wünschenswerth wäre. Nachdem es jüngst zum ersten Male gelungen ist, eine Säure, die weder eine Hydroxyl- noch eine Amidogruppe enthält, nämlich die Phenyl-dibrompropionsäure, in zwei optisch active Componenten zu zerlegen <sup>1)</sup>, werden vielleicht die Versuche zur Spaltung jener Säuren wieder aufgenommen werden. Auch die nähere Untersuchung der erwähnten Hydroxylderivate der Dimethylglutarsäuren in dieser Richtung, womit Zelinsky beschäftigt ist, wird von Wichtigkeit sein.

Weiter aber erscheint es zur Prüfung der Theorien wünschenswerth, möglichst eingehend zu untersuchen, ob diese Isomerie bei den aliphatischen Dicarbonsäuren wirklich nur dann auftritt, wenn dieselben zwei oder mehr asymmetrische Kohlenstoffatome besitzen, zunal bereits in einem Fall das Gegentheil behauptet worden ist. Zelinsky

---

<sup>1)</sup> E. Erlenmeyer jun., Ann. Chem. Pharm. 271, 160; Loth. Meyer jun., diese Berichte XXV, 3121.

und Besredka<sup>1)</sup> haben nämlich eine isomere, zweite Trimethylbernsteinsäure vom Schmelzpunkt 100—101° beschrieben; die Frage, ob diese Säure wirklich diese Constitution besitzt, oder ob sie, wie vermuthet wird, identisch mit der niedrighschmelzenden Dimethylglutarsäure ist, verdient jedenfalls ein besonderes Interesse und baldige Lösung.

Wenn aber auch, wie wohl erwartet werden darf, diese Untersuchungen die jetzt herrschende Ansicht über die Isomerie der symmetrisch disubstituirten aliphatischen Dicarbonsäuren bestätigen werden, so sind damit doch noch nicht die Beziehungen dieser Paare von Isomeren unter einander und zu ihren Umwandlungsproducten im Einzelnen aufgeklärt, vielmehr versagen hier unseres Erachtens die üblichen stereochemischen Anschauungen ihren Dienst. Wenn durch irgend eine Reaction die eine isomere Säure in die andere, oder in ein Substitutionsproduct der anderen übergeht, so sagt man im allgemeinen, dass ein »Platzwechsel« stattgefunden habe, aber mit diesem Worte ist der chemische Vorgang noch nicht erklärt. Allerdings hat J. Wislicenus versucht, gewisse Gesetzmässigkeiten für die angenommenen Atomwanderungen aus dem verschiedenen elektrochemischen Charakter der betreffenden Substituenten herzuleiten<sup>2)</sup>, allein dieselben Principien, welche in dem einen Falle eine ganz plausible Deutung der Umlagerung gewähren, führen im anderen zu Widersprüchen, vermögen daher keine allgemeine Erklärung für die beobachteten Thatsachen zu liefern.

Mit ganz besonderer Leichtigkeit vollziehen sich derartige Configurationsänderungen nach unseren heutigen Kenntnissen bei den ungesättigten Verbindungen, wie besonders die Arbeiten von Skraup<sup>3)</sup> und Delisle<sup>4)</sup> über die Umlagerungen in der Fumar-Maleinsäurereihe, sowie die neusten Veröffentlichungen von Wislicenus<sup>5)</sup> und Michael<sup>6)</sup> über die Derivate der Angelicasäure und Tiglinsäure, der beiden Crotonsäuren und analoger Verbindungen gelehrt haben. Besonders beachtenswerth ist in dieser Beziehung der grosse Einfluss des Lichtes auf den Verlauf der Reactionen derartiger ungesättigter Verbindungen, dessen Bedeutung durch die letztgenannten Arbeiten mit besonderer Schärfe festgestellt worden ist. So weit auch die Ansichten der einzelnen Forscher über diese Vorgänge auseinander gehen, so ergibt sich doch aus all' diesen Arbeiten das Eine deutlich, dass nämlich

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIV, 471.

<sup>2)</sup> Vergl. z. B. Ueber die räumliche Anordnung . . . pg. 56, 66.

<sup>3)</sup> Monatsb. XII, 107.

<sup>4)</sup> Ann. Chem. Pharm. 269, 74.

<sup>5)</sup> Ann. Chem. Pharm. 272, 1.

<sup>6)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 46, 209.



eine sogenannte doppelte Bindung nicht, wie es bisher in der Regel bei stereochemischen Betrachtungen, sei es ausdrücklich, sei es stillschweigend, vorausgesetzt wurde, ein Hemmniss für die Bewegungen der in dieser Gestalt verbundenen Kohlenstoffatome bedeutet, sondern dass im Gegentheil diese Art der Bindung als eine besonders lockere — zum mindesten von dem Augenblicke an, wo durch den Beginn irgend einer chemischen Reaction die Schwingungen der Atome im Molekül verstärkt werden — betrachtet werden muss, bei der Aenderungen in der Bindung der gegenseitigen Valenzen leichter als in anderen Fällen eintritt. Die Anschauungen, welche Skraup<sup>1)</sup> über die Doppelbindung entwickelt hat, scheinen nicht ungeeignet, diese Thatsache dem Verständniss näher zu bringen, und in ähnlicher Weise kann man mit Delisle<sup>2)</sup> durch Annahme besonderer Schwingungsverhältnisse der doppelt gebundenen Kohlenstoffatome die Existenz nur einer Pyrocinchonsäure, sowie ihre Reduction zu beiden Dimethylbernsteinsäuren u. s. w. erklären.

Wenn aber auch Configurationsänderungen besonders häufig und glatt bei ungesättigten Verbindungen stattfinden, so kennt man doch, wie oben angedeutet, auch bei gesättigten Körpern mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen bereits eine stattliche Anzahl analoger, auf »Platzwechsel« der Atome zurückzuführender Vorgänge. Freilich bedarf es bei diesen Verbindungen meist hoher Temperatur oder energisch wirkender chemischer Agentien, wie Halogene, Mineralsäuren, Säurechloride u. s. w., um die betreffenden Reactionen hervorzurufen, dass es indessen nicht immer dieser Mittel bedarf, beweist wohl am besten die oben angeführte Thatsache, dass aus der Dibromdimethylglutarsäure durch Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zwei Bromlactonsäuren von verschiedener Configuration gebildet werden, deren eine also durch eine Aenderung der Atomgruppierung entstanden sein muss. Möglicherweise spielt allerdings auch in diesem Falle die verdünnte Bromwasserstofflösung, die sich bei der Reaction bildet, eine gewisse Rolle.

Zur Erklärung derartiger Fälle kann man natürlich nicht die erwähnten Speculationen, welche sich an die ungesättigten Verbindungen anknüpfen lassen, heranziehen, und es würde zur Zeit überhaupt schwierig, wenn nicht unmöglich sein, für diese Umlagerungen eine Erklärung zu liefern, welche für alle Fälle passt und mehr ist als eine Umschreibung der Thatsachen; dass die Wislicenus'sche Lehre von den begünstigten Configurationen hierzu nicht ausreicht, wurde schon hervorgehoben.

<sup>1)</sup> Monatsh. XII, 146.

<sup>2)</sup> a. a. O., 104.

Dem heutigen Standpunkte unserer Kenntnisse dürfte es wohl am meisten entsprechen, eine Anschauung zu verallgemeinern, die A. v. Baeyer<sup>1)</sup> in besonderem Hinblick auf die stereochemischen Verhältnisse der Hexahydroterephthalsäuren ausgesprochen hat:

»Die Beständigkeit der Gruppierung der vier mit einem Kohlenstoffatom verbundenen Atome, welche die Existenz von geometrisch isomeren Verbindungen möglich macht, hört bekanntlich in der Wärme auf. Dasselbe findet nun auch bei jedem chemischen Eingriff statt, welcher an dem asymmetrischen Kohlenstoff selbst vor sich geht. In Folge dessen gruppieren sich die mit dem asymmetrischen Kohlenstoff verbundenen Atome jedesmal anders, wenn Brom durch Wasserstoff, oder Wasserstoff durch Brom ersetzt wird. Das Erhitzen mit Salzsäure hat einen ähnlichen Erfolg. Wie viel von der einen oder der anderen geometrischen Form gebildet wird, hängt von den Bedingungen des Versuches ab.«

Aehnliches wird geschehen, wenn eine Substitution oder eine andere chemische Reaction an einem nicht asymmetrischen Kohlenstoffatom stattfindet: auch in diesem Falle werden die mit diesem Atom verbundenen Gruppen und Atome ihre Plätze unter einander vertauschen können, nur wird sich dies nicht bemerkbar machen, da durch derartige Aenderungen der Gruppierung kein Anlass zu Isomerieerscheinungen geboten wird. Ganz allgemein kann man sagen, dass stets Lösung der Valenzen und Platzwechsel erfolgt, sobald ein mehrwerthiges, mit mehreren Atomen oder Gruppen verbundenes Atom den Angriffspunkt einer chemischen Reaction bildet.

Diese Anschauung lässt sich nun auf sämtliche Fälle anwenden, in denen es sich um Umlagerungen stereochemisch isomerer Substanzen handelt, gleichgültig unter welchen Bedingungen dieselben verlaufen, und zwar nicht nur bei gesättigten, offen kettenförmigen oder ringförmig geschlossenen Körpern, sondern ebenso auch bei ungesättigten Verbindungen, da ja nach v. Baeyer deren doppelt gebundene Kohlenstoffatome relativ asymmetrisch sind. Isomerieerscheinungen und Umlagerungen werden ganz regelmässig bei all diesen Verbindungen eintreten, sobald hohe Temperatur auf sie einwirkt, oder ihre asymmetrischen Kohlenstoffatome an einer chemischen Reaction theiligt sind. Freilich liegt in dieser Auffassung neben dem unbedingten Festhalten an dem stereochemischen Charakter der betreffenden Isomerieverhältnisse und an der Formulierungsweise, welche dieselben in den üblichen räumlichen Symbolen gefunden haben, zugleich, im Gegensatz zu den Wislicenus'schen Bestrebungen, ein Verzicht, die Configurationsänderungen der fraglichen Substanzen schon jetzt in gesetzmässiger Weise erklären zu wollen.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 245, 136.

Unsere jetzigen stereochemischen Theorien genügen, um die Zahl und die Art derjenigen Isomeriefälle zu erklären, für welche auf dem Boden der Structurtheorie vergebens eine Deutung gesucht worden ist, wenigstens sind — das Gebiet der stickstoffhaltigen Verbindungen möge hier ausser Betracht bleiben — bis jetzt noch niemals mehr Isomere mit Sicherheit nachgewiesen worden, als die van't Hoff'sche Lehre voraussehen lässt<sup>1)</sup>. Die Theorien gestatten weiter auch in vielen Fällen mit einem ziemlich hohen Grad von Wahrscheinlichkeit zu ermitteln, welche räumliche Configuration den einzelnen Gliedern eines Paares stereoisomerer Verbindungen zukommt. Der Versuch aber, die gegenseitigen Umwandlungen und überhaupt sämtliche Reactionen dieser Körper in der Weise zu erklären, wie es Wislicenus mit Hilfe seiner bekannten Anschauungen gethan hat, kann nach den vorliegenden Thatsachen nicht als geglückt bezeichnet werden. Es wird vielmehr noch eines eingehenden Studiums dieser Erscheinungen und der Beschaffung eines umfangreicheren Beobachtungsmaterials

<sup>1)</sup> Die Richtigkeit dieses Satzes könnte bestritten werden, jedoch wohl kaum auf Grund eines hinlänglich sicheren thatsächlichen Materials. Die Beobachtungen über das Auftreten optischer Activität bei Derivaten der Chlorfumar- und Chlormaleinsäure (Perkin, Chem. Soc. 1888, 695), sowie der Oxybrenztraubensäure (Will, diese Berichte XXIV, 406) müssen vorläufig bezweifelt werden. Ebenso können hier nicht die von Graebe (diese Berichte XXI, 2003; Ann. d. Chem. 242, 248; diese Berichte XXIII, 1334) bei der Benzilmono- und Benzildicarbonsäure beobachteten Isomerieerscheinungen herangezogen werden, da die Constitution der betreffenden Verbindungen noch nicht genügend erforscht ist. So viel mir bekannt ist, sind es nur drei Fälle von Isomeren, welche scheinbar dem obigen Satze widersprechen, doch entbehren auch diese meines Erachtens zur Zeit sämtlich der nöthigen Begründung. Ich meine:

1. Die drei Zimmtsäuren (Liebermann, diese Berichte XXIII, 141, 512, 2510; XXIV, 1101). Nach den bis jetzt vorliegenden Angaben scheinen Isozimmtsäure und Allozimmtsäure nur physikalisch isomer zu sein, wenigstens ist der Beweis für ihre chemische Isomerie noch nicht geliefert worden.

2. Die beiden Trimethylbernsteinsäuren (Zelinsky und Besredka diese Berichte XXIV, 441). Es ist bisher nicht erwiesen, dass die Säure vom Schmp. 100—101° verschieden von der niedrighmelzenden Dimethylglutarsäure ist, vielmehr ist vorläufig die Identität beider Substanzen wahrscheinlich.

3. Die beiden inactiven *o*-Nitro-*m*-Chlorphenylmilchsäuren (Eichengrün und Einhorn diese Berichte XXIII, 1489; Ann. d. Chem. 262, 133). Die Eigenschaften der als I. Säure bezeichneten Substanz machen es in hohem Grade wahrscheinlich, dass sie gar nicht die ihr zugeschriebene Zusammensetzung besitzt, sondern dass sie eine um zwei Wasserstoffatome ärmere Ketonensäure ist.

K. Auwers.

bedürfen, um mit Aussicht auf Erfolg zu versuchen, näheren Einblick in das eigentliche Wesen dieser merkwürdigen Reactionen zu gewinnen.

#### *Experimenteller Theil.*

Als Ausgangsmaterial diente die Dimethylglutarsäure vom Schmelzpunkt  $102^{\circ}$ — $103^{\circ}$ ,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CH}_3$ , welche in der früher beschriebenen Weise<sup>1)</sup> aus Natriummethylmalonsäureester und  $\alpha$ -Bromisobuttersäureester gewonnen wurde. Ein Versuch, die Ausbeute dadurch zu erhöhen, dass man bei der Condensation zwei Atome Natrium statt wie früher eines anwandte, verlief erfolglos; die Menge der unter diesen Umständen gewonnenen Säure blieb vielmehr sogar beträchtlich hinter der üblichen Ausbeute zurück.

#### Bromirung der Dimethylglutarsäure ( $102^{\circ}$ — $103^{\circ}$ ).

Die Bromirung der Dimethylglutarsäure wurde nach dem Hell-Volhard-Zelinsky'schen Verfahren in dem von Auwers und Bernhardt<sup>2)</sup> beschriebenen Apparate ausgeführt.

Die Menge der zu je einem Versuch verwandten Säure schwankte zwischen 1 bis 10 g. Man verrieb die letztere innig mit gereinigtem, getrocknetem rothem Phosphor — 3 Mol. Säure auf 2 At. Phosphor — liess darauf langsam Brom zutropfen und unterstützte die Reaction, sobald die erste heftige Einwirkung vorüber war, und die Masse sich vollkommen verflüssigt hatte, durch Erwärmen in oder auf dem Wasserbade, bis die Entwicklung von Bromwasserstoff aufgehört hatte oder wenigstens sehr unbedeutend geworden war. Das Reactionsproduct, ein mehr oder weniger dünnflüssiges Oel von hellröthlicher bis dunkelbrauner Farbe, wurde darauf in einer offenen Schale auf dem Wasserbade erhitzt, um das überschüssige Brom zu verjagen, und blieb dann mit oder ohne Zusatz von Wasser so lange bei gewöhnlicher Temperatur stehen — nur bei vereinzelt Versuchen wurde das Oel mit Wasser erwärmt — bis es sich vollständig in eine harte Krystallmasse verwandelt hatte.

Der Verlauf der Bromirung hat sich bei näherer Untersuchung als ziemlich verwickelt herausgestellt, und die Zusammensetzung des schliesslich erhaltenen Endproductes wird durch scheinbar geringfügige Unterschiede in der Ausführung der Bromirung und in der weiteren Behandlung des ersten öligen Productes sehr erheblich beeinflusst. Bezüglich der Einzelheiten sei auf die Inaugural-Dissertation

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 1611; XXIV, 1929.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXIV, 2216.

des Einen von uns<sup>1)</sup> verwiesen; hier mögen nur die wesentlichsten Resultate, die sich aus einer sehr grossen Anzahl von Bromirungsversuchen haben ableiten lassen, hervorgehoben werden.

Auwers und Jackson<sup>2)</sup> hatten durch Bromirung der Dimethylglutarsäure das Anhydrid einer zweifach gebromten Säure erhalten. Versuche, diese Substanz von Neuem darzustellen, blieben anfangs erfolglos, denn obwohl man das Brom sehr lange einwirken liess und den Apparat im siedenden Wasser erhitzte, wurden regelmässig Producte erhalten, die nur ein Atom Brom im Molekül enthielten. Erst später wurde erkannt, dass gerade diese Verhältnisse der Bildung des gewünschten Körpers nicht günstig sind, dass man vielmehr die Reaction bei niedrigerer Temperatur in kurzer Zeit vor sich gehen lassen muss.

Als Beispiel möge folgender Versuch dienen:

2 g Säure und 0.4 g Phosphor wurden allmählich mit 10 g Brom versetzt, und das Reactionsgefäss zum Schluss über einem Wasserbade erwärmt, so dass die Temperatur im Inneren höchstens 80° betragen mochte. Sobald nach etwa zwei Stunden die Entwicklung von Bromwasserstoff nahezu aufgehört hatte, erhitzte man das dünnflüssige, röthliche Oel kurze Zeit in offener Schale auf dem Wasserbade und goss es dann auf wenig Eis. Beim Reiben mit einem Glasstab erstarrte die Flüssigkeit bald zu einer gelblichen, rasch farblos werdenden Krystallmasse, die schnell abfiltrirt, mit wenig Soda gewaschen und dann auf Thon gestrichen wurde. Dieses Product stellte das gesuchte Anhydrid der Dibromdimethylglutarsäure dar; zur völligen Reinigung musste es mehrfach aus siedendem Ligroin umkrystallisirt werden.

Man darf das Anhydrid nicht zu lange mit Wasser oder Soda in Berührung lassen, da es sich ziemlich rasch in die zugehörige Säure, bezw. deren Natriumsalz verwandelt. Deswegen empfiehlt es sich auch nicht, mit grösseren Quantitäten zu arbeiten, da sonst die Oelmengen nur langsam auf Eis erstarren, daher längere Zeit mit Wasser in Berührung bleiben, und man dadurch Verlust an Anhydrid erleidet. Doch auch bei Versuchen in kleinem Maassstabe kommt es mitunter vor, dass das Reactionsproduct lange flüssig bleibt, und man schliesslich wenig oder gar kein Anhydrid erhält. Einen Grund hierfür vermögen wir mit Sicherheit nicht anzugeben.

Andere Producte erhält man, wie bemerkt, wenn das Brom auf die Dimethylglutarsäure längere Zeit und bei etwas höherer Temperatur einwirkt. Ob man hierbei einen etwas grösseren oder ge-

<sup>1)</sup> H. Kauffmann, Zur Kenntniss der Stereoisomerie aliphatischer Dicarbonsäuren. Stuttgart, 1892.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXIII, 1614.

ringeren Ueberschuss von Brom anwendet, ist gleichgültig und hängt mehr von dem zufällig lebhafteren oder langsameren Verlauf der Reaction ab; im Allgemeinen wurde das 7—9fache Gewicht der angewandten Säuremenge an Brom verbraucht. Auch die Zeitdauer der Operation ist ohne erheblichen Einfluss; in der Regel betrug dieselbe gegen 10 Stunden bei Verarbeitung von 10 g Säure; ob dabei die Reaction an einem Tage durchgeführt oder durch eine Nacht unterbrochen wurde, machte keinen Unterschied.

Von wesentlicherer Bedeutung erwies sich dagegen die weitere Verarbeitung des öligen Reactionsproductes. Wurde dasselbe zunächst in offener Schale vom Brom befreit und dann sich selbst überlassen, so erstarrte das Oel — einige wenige Ausnahmefälle abgerechnet — mehr oder weniger rasch zu einer festen Krystallmasse. Manche Producte begannen sofort beim Erkalten zu erstarren und waren im Verlauf von 24 Stunden völlig fest geworden, andere brauchten dazu 2, 3, manchmal sogar noch mehr Tage. Die erhaltenen Krystallmassen bestanden in der Regel aus einem Gemisch derber, glasglänzender Prismen und feiner, weisser Nadeln; der Schmelzpunkt derartiger Gemische lag, wenn das überschüssige Brom möglichst sorgfältig verjagt war, meist bei etwa  $130^{\circ}$ , doch kamen auch Gemische vor, die schon unter  $100^{\circ}$  schmolzen. In letzteren Fällen enthielten sie als Beimengung das oben erwähnte Anhydrid. Die höher schmelzenden Producte bestanden der Hauptsache nach aus einer zweifach bromirten Dimethylglutarsäure,  $C_7H_{10}Br_2O_4$ , der wechselnde Mengen einer im reinen Zustande bei  $112^{\circ}$  schmelzenden, um ein Molekül Bromwasserstoff ärmeren Säure beigemischt waren. Häufig, doch nicht ganz regelmässig, trat als drittes Product eine hochschmelzende Säure auf, die mit der letztgenannten isomer war.

Erwähnt wurde, dass einzelne Reactionsproducte nicht fest wurden. Diese Oele zeigten ein eigenthümliches Verhalten. Sie erstarrten zwar oberflächlich ziemlich rasch, aber trotz häufigen Umrührens schritt das Festwerden selbst bei mehrwöchigem Stehen nicht weiter fort. Vielmehr zog die Masse grosse Mengen Wasser — über das Fünffache des eigenen Volumens — aus der Luft an und löste sich allmählich darin auf. Wurde die Flüssigkeit von dem rückständigen Oel abgossen und dieses in einen Vacuumexsiccator gebracht, so wurde es fest. Brachte man es aber darauf an die Luft, so zerfloss es unter rascher Wasseranziehung und lebhafter Abgabe von Bromwasserstoff bald wieder zu dem ursprünglichen Oel. Dieser Vorgang konnte mehrfach wiederholt werden. Nur wenn man das dicke Oel auf Thon strich, erstarrte es allmählich, und man erhielt eine Krystallmasse, die an der Luft beständig war und im Wesentlichen dieselbe Zusammensetzung wie die anderen Producte zeigte.

In einer grösseren Reihe von Fällen wurden die öligen Bromirungsproducte nach der Vertreibung des anhaftenden Broms mit wenig Wasser überschichtet und unter häufigem Umrühren bei Zimmer-temperatur stehen gelassen. Unter diesen Umständen vollzog sich das Erstarren manchmal in wenigen Minuten oder Stunden, während andere Producte wieder Tage brauchten, um völlig fest zu werden. Wodurch diese Unterschiede bedingt wurden, konnten wir nicht ermitteln. Die auf diese Weise erhaltenen Krystallmassen enthielten in der Regel nur wenig, manchmal gar keine Dibromdimethylglutarsäure, sondern bestanden fast ausschliesslich aus den beiden bromwasserstoffärmeren Säuren, die, wie später erkannt wurde, unter dem Einfluss des Wassers aus ursprünglich gebildeter Dibromsäure entstanden waren.

Man hat es nach dem Angeführten bis in einem gewissen Grade in der Hand, durch zweckmässige Leitung der Bromirung und entsprechende Verarbeitung des directen Bromirungsproductes nach Wunsch bald mehr die eine, bald die andere Säure oder das Anhydrid entstehen zu lassen, indessen hängt der Verlauf der Reaction doch offenbar von manchen Zufälligkeiten ab, so dass man nicht mit unbedingter Sicherheit darauf rechnen kann, jedesmal die gewünschte Verbindung zu erhalten.

Die Ausbeute an dem Gemisch der bromirten Säuren ist regelmässig gut; sie beträgt selten unter dem  $1\frac{1}{2}$ fachen der angewandten Dimethylglutarsäure, steigt aber öfters noch darüber.

#### Reinigung der Rohproducte.

Ueber die Reindarstellung des Anhydrids der Dibromdimethylglutarsäure ist bereits das Nöthige gesagt; es bleibt die Trennung und Reinigung der drei bromirten Säuren zu besprechen.

Die Lösung dieser Aufgabe wurde im Laufe der Arbeit auf verschiedene Weise versucht und durchgeführt je nach der Zusammensetzung der einzelnen Rohproducte. Für den am häufigsten vorkommenden Fall, dass das Gemisch alle drei Säuren enthält, dürfte sich nach unseren Erfahrungen der im Folgenden beschriebene Weg am meisten empfehlen.

Die völlig getrocknete und fein zerriebene Krystallmasse wird zunächst mit Benzol<sup>1)</sup> ausgekocht. In Lösung geht hierbei hauptsächlich die niedrig schmelzende Säure  $C_7H_9BrO_4$  ( $112^\circ$ ), ein kleiner Theil der Dibromsäure und Schmierer, welche die Lösung roth bis braun färben; im Rückstand verbleibt die Hauptmasse der Dibromsäure und die hoch schmelzende Säure  $C_7H_9BrO_4$  ( $197^\circ$ ). Um dem

<sup>1)</sup> Alle Lösungsmittel wie Benzol, Aether u. s. w. müssen gut getrocknet sein.

Rückstand Reste der Säure ( $112^{\circ}$ ) zu entziehen wird das Auskochen mit geringen Benzolmengen wiederholt, bis das Filtrat farblos erscheint, was in der Regel etwa nach dem dritten bis vierten Male der Fall ist. Beim Eindunsten der vereinigten Benzolauszüge scheiden sich zuerst geringe Mengen der mit in Lösung gegangenen zweifach bromirten Dimethylglutarsäure aus, die man für sich abfiltrirt. Man verdampft jetzt zweckmässig das Filtrat zur Trockne und nimmt den Rückstand in wenig siedendem Benzol auf. Dabei bleibt der grösste Theil der noch beigemengten Dibromsäure ungelöst zurück; aus dem Filtrat scheidet sich beim Erkalten der grösste Theil der Säure ( $112^{\circ}$ ) meist schon in leidlich reinem Zustande aus. Immerhin ist, um die Säure in völlig reinem Zustand zu gewinnen, noch ein oft wiederholtes, systematisches Umkrystallisiren der Substanz aus siedendem Benzol erforderlich, bis man ein Product erhält, das den constanten Schmelzpunkt  $111^{\circ}$ — $112^{\circ}$  zeigt, völlig weiss ist und sich farblos in Benzol löst.

Den Theil des Rohproductes, welcher beim Auskochen mit Benzol ungelöst geblieben war, behandelt man mit kaltem Aether, welcher die gesammte Masse der Dibromsäure, aber nur geringe Mengen der Säure ( $197^{\circ}$ ) aufnimmt. Der ätherische Auszug wird eingedunstet, und der Rückstand abermals mit wenig Aether verrieben; wobei die Säure ( $197^{\circ}$ ) fast vollständig zurückbleibt; nöthigenfalls wird das Verfahren noch ein- bis zweimal wiederholt. Beim Verdunsten des Aethers hinterbleibt jetzt eine Dibromdimethylglutarsäure, die von einfach gebromten Producten nahezu völlig befreit ist und für die meisten Versuche verwendet werden kann, wenn ihr Schmelzpunkt bei etwa  $145^{\circ}$  oder höher liegt. Manche Producte, die hartnäckig einen zu niedrigen Schmelzpunkt — etwa  $140^{\circ}$  — behielten und die Eigenschaft besaßen, sich auf dem Wasserbade zu bräunen, konnten durch mehrfaches Waschen mit sehr geringen Mengen kalten Wassers völlig gereinigt werden.

Um endlich die Säure  $C_7H_9BrO_4$  vom Schmelzpunkt  $197^{\circ}$  rein zu gewinnen, krystallisirt man den in Aether unlöslichen Rückstand mehrfach aus siedendem Essigester um.

Enthält ein Säuregemisch nur wenig Dibromsäure, oder will man auf die Gewinnung dieser Substanz verzichten, so empfiehlt es sich, vor der Behandlung mit Benzol und Aether das Product wenige Minuten mit Wasser zu kochen. Die Dibromsäure wird hierdurch vollständig unter Abspaltung von Bromwasserstoff in ein Gemisch der beiden Monobromderivate verwandelt, von denen die hochschmelzende Säure beim Erkalten der Lösung zum grossen Theil auskrystallisirt, während die niedrighschmelzende in Lösung bleibt. Die vollständige Trennung beider Verbindungen gelingt dann leicht mit Hülfe von Aether und Benzol.



Vor der Beschreibung der einzelnen bromirten Säuren mögen noch ein paar Worte über die

#### Bromirung der Dimethylglutarsäure (127°)

der hochschmelzenden, stereoisomeren Säure, Platz finden.

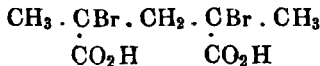
Die Säure war aus der niedrigschmelzenden auf dem Umweg über das Anhydrid dargestellt und schmolz bei 126—127°.

Die Bromirungen — es wurden mehrere Versuche angestellt — wurden genau in der gleichen Weise durchgeführt wie bei der isomeren Säure; die erhaltenen öligen Reactionsproducte liess man unter Wasser erstarren. Es wurden auf diese Weise Krystallmassen erhalten, die schon in ihrer äusseren Erscheinung völlig den früher beschriebenen glichen, d. h. aus einem Gemisch derber Prismen und feiner Nadelchen bestanden. Bei der Behandlung mit Benzol und Aether gelang es leicht, aus jedem der verschiedenen Producte zwei gut charakterisirte Verbindungen zu isoliren: eine in heissem Benzol leicht lösliche Säure, die bei 110—111° schmolz, und eine in Benzol unlösliche, in Aether schwer lösliche Substanz vom Schmelzpunkt 193—194°.

Da die Versuche nur in kleinem Maassstabe angestellt waren — in maximo wurden 1.25 g Säure bromirt — so waren die Mengen der erhaltenen Säuren zu gering, um sie noch weiter durch Umkrystallisiren zu reinigen. Ihre Schmelzpunkte weichen von denen der früher erwähnten Säuren  $C_7H_9BrO_4$  jedoch nur sehr wenig ab, und da sie in ihren Eigenschaften, wie Löslichkeit und Krystallform, mit jenen völlig übereinstimmen, darf man sie unbedenklich als identisch mit ihnen ansehen. Auch wurde durch die Analyse festgestellt, dass sie die gleiche Zusammensetzung besitzen. Offenbar waren diese Säuren gleichfalls erst unter dem Einfluss des Wassers aus einer anfänglich vorhandenen Dibromsäure entstanden, der Verlauf der Bromirung ist mithin bei den beiden stereoisomeren Dimethylglutarsäuren völlig gleich.

#### Dibromdimethylglutarsäure.

Diese Säure stellt das normale Product der Einwirkung von Brom auf Dimethylglutarsäure dar. Man erhält sie in reinem Zustand, wenn man das wie oben angegeben gewonnene Product noch mehrfach mit Benzol auskocht oder aus viel siedendem Benzol umkrystallisirt. Die Säure scheidet sich aus diesen Lösungen in kurzen, derben, glasglänzenden, anscheinend der Längsaxe nach gerieften Prismen ab, die, wenn völlig rein, scharf bei 150° unter lebhafter Gasentwicklung schmelzen. Diese Krystalle sind nach der Formel



zusammengesetzt.

Ber. für $C_7H_{10}Br_2O_4$		Gefunden	
C	26.41	26.29	— pCt.
H	3.16	3.51	— «
Br	50.31	—	50.35 «

Liegt der Schmelzpunkt eines Präparates von Dibromdimethylglutarsäure tiefer als  $149-150^\circ$ , was häufig der Fall ist, so ist dasselbe durch die bromwasserstoffärmere Säure ( $112^\circ$ ) verunreinigt, wie folgende Brombestimmungen zeigen:

Br	Berechnet für		Gefunden	
	$C_7H_{10}Br_2O_4$	$C_7H_9BrO_4$		
	50.31	33.76	49.93	47.35 44.93 pCt.

Eine Zeit lang erschien es zweifelhaft, ob die bei  $150^\circ$  schmelzenden Krystalle eine völlig einheitliche Verbindung darstellen, denn durch sehr häufiges Umkrystallisiren aus kochendem Benzol liessen sich aus derartigen Producten kleine Krystallmengen isoliren, die einen wesentlich höheren Schmelzpunkt — z. B. etwa  $160^\circ$  — zeigten. Es stellte sich jedoch heraus, dass diese Erhöhung des Schmelzpunktes auf eine Beimengung der Säure ( $197^\circ$ ) zurückzuführen war. Löst man eine Probe bei  $150^\circ$  schmelzender Dibromdimethylglutarsäure, von deren Einheitlichkeit man sich unter dem Mikroskop überzeugt hat, in siedendem Benzol auf, so scheiden sich beim Erkalten die charakteristischen, kurzen, glänzenden Prismen dieser Säure aus, jedoch sind ihnen vereinzelt gleichfalls glänzende, nadelförmige Krystalle beigemischt. Noch deutlicher erkennt man diese fremde Verbindung, wenn man die Krystalle einige Stunden an der Luft liegen lässt; die Nadeln sind dann — wohl durch Abgabe von Krystallbenzol — porcellanartig geworden und lassen sich leicht von den unverändert gebliebenen glänzenden Prismen mechanisch trennen. Letztere schmelzen wie zuvor bei  $150^\circ$ , die Nadeln dagegen bei etwa  $190^\circ$ , stellen also die hochschmelzende bromwasserstoffärmere Säure  $C_7H_9BrO_4$  dar. Die Dibromdimethylglutarsäure erleidet mithin beim Kochen mit Benzol eine geringe Zersetzung, und man erhält deshalb durch häufiges Umkrystallisiren allmählich immer höher schmelzende Gemische der beiden Säuren.

Die Substanz löst sich leicht in Aether, Essigester, Alkohol und Wasser, schwer in Benzol, fast gar nicht in Ligroïn. Ist die Säure nicht ganz rein, so sind ihre Lösungen in Aether oder Benzol braun gefärbt, doch verschwindet die braune Farbe gänzlich auf Zusatz von Ligroïn.

Die wässrige Lösung der Verbindung zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur rasch, indem die Säure ein Molekül Bromwasserstoff abspaltet und in ein Gemisch der beiden isomeren Säuren  $C_7H_9BrO_4$  übergeht. Beispielsweise wurden 0.5 g Säure ( $150^\circ$ ) unter

Eiskühlung in etwa 5 ccm Wasser gelöst und dann bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Ueber Nacht hatten sich einige Krystalle ausgeschieden, die sich bei der Behandlung mit Benzol als ein Gemisch von etwas unveränderter Dibromsäure und der Säure (197°) erwiesen. Das wässerige Filtrat wurde im Vacuum völlig eingedunstet, wobei grosse Quantitäten Bromwasserstoff frei wurden. Der feste Rückstand wurde gleichfalls durch passende Behandlung mit Benzol in seine Bestandtheile zerlegt: er enthielt im Wesentlichen die beiden Säuren (197°) und (112°) neben kleinen Resten unzersetzter Dibromsäure.

Durch heisses Wasser wird die Verbindung sofort zersetzt. Als eine kleine Quantität Säure vom Schmp. 147° durch kurzes Aufkochen mit Wasser in Lösung gebracht worden war, bildete sich beim Erkalten zunächst eine Emulsion, die beim Reiben rasch zu einem Haufwerk seidenartiger Krystallnadelchen erstarrte. Diese schmolzen ohne weitere Reinigung bereits bei 194°, waren also hochschmelzendes Monobromderivat. Aus dem Filtrate liessen sich weitere Mengen der gleichen Substanz isoliren, während die Anwesenheit des niedrigschmelzenden Isomeren nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden konnte. In der Hitze entsteht also überwiegend die hochschmelzende Modification der Säure  $C_7H_9BrO_4$ .

Eine eingehende quantitative Untersuchung, in welcher Weise das Mengenverhältniss der entstehenden Bromlactonsäuren von der Zersetzungstemperatur und Concentration der Lösung der Dibromsäure abhängt, wäre im theoretischen Interesse sehr wünschenswerth gewesen, konnte jedoch wegen der schwierigen Beschaffung des Materials vorläufig nicht durchgeführt werden.

Wird die Dibromsäure anhaltend mit Wasser gekocht, so verliert sie beide Bromatome und geht in Oxysäuren über. Als 0.2 g Säure (147°) mit 1 ccm Wasser 4 Stunden gekocht waren, blieben nach dem Eindunsten der Lösung im Vacuum zwei derbe und eine grössere Anzahl kleiner Krystalle zurück. Die Körper wurden mechanisch getrennt und durch Waschen mit Aether von anhaftenden Schmierien befreit. Beide Arten von Krystallen waren bromfrei. Die grossen Krystalle schmolzen ohne weitere Reinigung zwischen 180° und 187°, die kleinen bei 94°; die Schmelzpunkte der betreffenden Oxysäuren sind 188° und 98°, diese lagen daher unzweifelhaft in den Krystallen vor.

Durch Natronlauge wird die Dibromdimethylglutarsäure in der Kälte in die niedrigschmelzende Oxysäure verwandelt. (Vgl. unten.)

#### Anhydrid der Dibromdimethylglutarsäure.

Die directe Darstellung dieses Körpers durch Bromirung der Dimethylglutarsäure bei mässiger Temperatur ist bereits angeführt worden. Sicherer erhält man ihn jedoch, wenn man von der zuge-

hörigen Säure ausgeht. Man übergiesst Dibromdimethylglutarsäure mit etwa der gleichen Gewichtsmenge Acetylchlorid und digerirt auf dem Wasserbade bis die Säure in Lösung gegangen und die Salzsäureentwicklung schwach geworden ist. Dies tritt bereits nach kurzer Zeit ein. Filtrirt man jetzt von einigen ungelösten Flocken ab und lässt die Flüssigkeit auf einem Uhrglase freiwillig verdunsten, so erstarrt dieselbe binnen kurzem zu einem dicken Brei derber, glänzender Nadeln. Diese werden rasch mit Wasser und verdünnter Sodalösung gewaschen, auf Thon gestrichen und aus siedendem Ligroin umkrystallisirt. Man erhält den Körper so in büschelförmig verwachsenen Nadeln, welche nach ein- bis zweimaligem Umkrystallisiren constant bei  $94^{\circ}$ — $95^{\circ}$  schmelzen. Auwers und Jackson<sup>1)</sup> fanden den Schmelzpunkt früher bei  $92^{\circ}$ — $93^{\circ}$ .

Dass wirklich dasselbe Anhydrid vorlag, wurde durch eine Brombestimmung bestätigt.

Berechnet		Gefunden	
	für $C_7H_8Br_2O_3$	Jackson	Kauffmann
Br	53.33	53.38	52.54 pCt.

Lässt man das Anhydrid längere Zeit an feuchter Luft liegen, so verwandelt es sich allmählich durch Wasseraufnahme in eine Säure. Aus einem Gemisch von Aether und Ligroin wurde dieselbe in schönen, glasglänzenden, prismatischen Krystallen gewonnen, die bei  $151^{\circ}$  schmolzen und sich in jeder Beziehung identisch mit der Dibromdimethylglutarsäure erwiesen. Das Anhydrid liefert also die ursprüngliche Säure zurück.

Übergiesst man das Anhydrid mit Wasser und lässt es stehen, so erhält man in Folge der zersetzenden Wirkung, die das Wasser auf die zunächst entstehende Dibromsäure ausübt, ein Gemisch dieser Säure und ihrer Spaltungsproducte.

Bemerkenswerth ist, dass beim Aufkochen des Anhydrids mit Wasser, ebenso wie unter gleichen Umständen aus der freien Säure, überwiegend oder ausschliesslich die Säure ( $197^{\circ}$ ) entsteht.

Gegen Natronlauge verhält sich das Anhydrid wie seine Säure.

#### Hochschmelzendes Lacton einer $\alpha$ -Brom- $\gamma$ -oxydimethylglutarsäure.

Das bei  $197^{\circ}$  schmelzende Bromirungsproduct der Dimethylglutarsäure entspricht der Formel  $C_7H_9BrO_4$ :

Ber. für $C_7H_{11}BrO_4$		$C_7H_9BrO_4$		Gefunden	
C	35.15	35.45	34.86	—	pCt.
H	4.60	3.80	4.04	—	>
Br	33.47	33.76	—	34.14	>

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 1614.

Die Analysen zeigen, dass nicht eine einfach bromirte Dimethylglutarsäure vorliegt, sondern dass die Substanz zwei Wasserstoffatome weniger enthält, also das Bromderivat einer ungesättigten Säure,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CBr} \cdot \text{CO}_2 \text{H}$

$\begin{array}{c} \text{CH} \\ | \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{CO}_2 \text{H} \end{array}$ , oder das Lacton einer bromirten Oxydi-

methylglutarsäure,  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{CBr} \cdot \text{CO} \\ | \\ \text{CH}_2\text{O} \\ | \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{CO}_2 \text{H} \end{array}$ , sein muss. Dass ihre Con-

stitution der zweiten Formel entspricht, beweist ihre Entstehung aus der Dibromdimethylglutarsäure durch Abspaltung eines Moleküles Bromwasserstoff, ferner aber auch ihr Verhalten gegen alkalisches Kaliumpermanganat. Löst man nämlich die Säure in Soda und fügt einen Tropfen verdünnte Permanganatlösung hinzu, so bleibt die Rothfärbung bestehen, während bei Anwesenheit einer ungesättigten Säure nach den Versuchen v. Baeyer's<sup>1)</sup> sofort Entfärbung eintreten sollte.

Diese Lactonsäure bildet, aus Essigester krystallisirt, schöne, glänzende Nadeln, die scharf bei  $196^{\circ}.5$ — $197^{\circ}$  unter Gasentwicklung und Braunfärbung schmelzen. Sie ist ziemlich leicht löslich in Essigester, schwer löslich in kaltem Aether und Wasser, nahezu unlöslich in Ligroin und Benzol.

Gegen Wasser ist die Säure verhältnissmässig recht beständig, denn man kann sie mehrfach aus heissem Wasser umkrystallisiren oder wochenlang in wässriger Lösung stehen lassen, ohne dass sie erheblich angegriffen wird.

Erst durch andauerndes Kochen mit Wasser — 0.5 g Säure wurden beispielsweise 6 Stunden mit Wasser erhitzt — wird die Säure entbromt und in die entsprechende hochschmelzende Oxylactonsäure übergeführt.

Natronlauge verwandelt die Bromlactonsäure bereits in der Kälte in die gleiche Oxysäure. (Vgl. diese.)

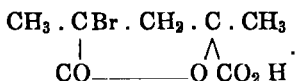
Niedrigschmelzendes Lacton einer  $\alpha$ -Brom- $\gamma$ -oxydimethylglutarsäure.

Isomer mit der eben beschriebenen Säure ist, wie bereits mehrfach erwähnt, die bei  $112^{\circ}$  schmelzende, bromhaltige Verbindung.

	Ber. für $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{BrO}_4$	$\text{C}_7\text{H}_9\text{BrO}_4$	Gefunden		
C	35.15	35.45	34.72	35.34	— pCt.
H	4.60	3.80	3.93	4.25	— >
Br	33.47	33.76	—	—	33.99 <

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 245, 146.

Diese Säure entsteht neben der isomeren hochschmelzenden bei der Zersetzung der Dibromdimethylglutarsäure durch Wasser bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur. Diese Bildungsweise der Säure sowie ihr Verhalten gegen alkalisches Permanganat beweisen, dass auch sie eine Lactonsäure ist von der Formel



Aus heissem Benzol krystallisirt die Substanz in rosettförmig verwachsenen Krystallplättchen oder derben, glasglänzenden Prismen, die bei 111°—113°, meist bei 112° ohne Zersetzung schmelzen. Beobachtet man beim Schmelzen Gasentwicklung, so ist dies ein Zeichen dafür, dass noch Dibromsäure beigemischt ist.

In Aether, Essigester und heissem Benzol ist die Säure leicht löslich, etwas weniger in kaltem Wasser, schwer löslich in kaltem Benzol und nahezu unlöslich in Ligroin.

Gegen die Einwirkung des Wassers ist diese bromirte Lactonsäure ähnlich beständig wie ihr hochschmelzendes Isomeres. Durch andauerndes Kochen oder durch kalte Natronlauge wird sie in die später zu beschreibende Dioxydimethylglutarsäure (99°) verwandelt.

#### Umlagerung der Monobromlactonsäuren.

Wie die beiden Dimethylglutarsäuren selbst sich in einander überführen lassen, ist dies auch bei ihren Monobromlactonsäuren bis zu einem gewissen Grade der Fall.

0.3 g Säure (196°) wurden 6 Stunden mit Benzol im Rohr auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten lagen in der Flüssigkeit einige Krystalle, die abfiltrirt und als unveränderte hochschmelzende Säure erkannt wurden. Das Filtrat hinterliess beim Verdampfen eine Krystallmasse, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus wenig siedendem Benzol bei 110° schmolz und alle Eigenschaften der isomeren niedrigschmelzenden Säure zeigte.

Umgekehrt wurden in gleicher Weise 0.3 g Säure (110°) durch dreistündiges Erhitzen mit Benzol auf 150°—160° in ein ähnliches Gemisch beider Säuren verwandelt. Wie bei vielen derartigen Reactionen bildet sich also bei höherer Temperatur ein Gleichgewichtszustand zwischen beiden Verbindungen.

Im Anschluss an diese Versuche wurde das Verhalten der beiden Säuren bei der trockenen Destillation geprüft. Als 0.5 g Säure (195°) der Destillation unterworfen wurden, ging unter starker Bromwasserabspaltung und theilweiser Verkohlung der Substanz ein gelbes Oel über, welches rasch erstarrte und grösstentheils aus unveränderter Säure bestand. Die niedrigschmelzende Säure — es wurde 1 g destillirt — verhielt sich ebenso, doch begann das übergegangene Oel

erst nach 14 Tagen zu erstarren. Nach weiteren 8 Tagen wurde die Masse auf Thon gestrichen. Man erhielt so Krystalle, welche stark bromhaltig waren, das Aussehen der hochschmelzenden Bromlactonsäure besaßen und bei  $191^{\circ}$  schmolzen, mithin als diese Säure angesehen werden durften. Säure ( $112^{\circ}$ ) konnte in keinem der beiden Destillate nachgewiesen werden, doch mögen geringe Mengen in dem der hochschmelzenden Säure anhaftenden Syrup enthalten gewesen sein. Jedenfalls zeigen auch diese Versuche, dass bei höherer Temperatur überwiegend die Säure ( $197^{\circ}$ ) gebildet wird.

Erwähnt sei noch, dass ein Versuch, die eben genannte Säure durch Behandlung mit stärkster Bromwasserstoffsäure in der Kälte in die Dibromdimethylglutarsäure zurückzuverwandeln, nicht zum Ziele führte. Die Säure war nach fünfwöchigem Stehen nahezu unverändert.

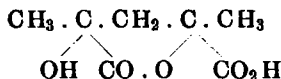
#### Hochschmelzendes Monolacton einer Dioxydimethylglutarsäure.

Kocht man die bei  $197^{\circ}$  schmelzende bromhaltige Säure anhaltend mit Wasser, oder behandelt man sie in der Kälte mit Natronlauge, so wird sie in eine bromfreie Säure verwandelt.

9 g Säure wurden in 45 g einer etwa 20procentigen Natronlauge unter Eiskühlung allmählich eingetragen. Am folgenden Tage wurde vorsichtig mässig verdünnte Schwefelsäure bis zum Eintritt der Tropölinreaction hinzugegeben, das ausgeschiedene Glaubersalz abfiltrirt, und darauf das Filtrat erschöpfend — etwa 50 mal — mit Aether ausgeschüttelt. Auch die Salzmasse wurde mehrfach ausgeäthert. Beim Verdunsten der gesammten getrockneten ätherischen Auszüge hinterblieben 5 g einer bromfreien Säure — ca. 76 pCt. der Theorie in Gestalt von glasglänzenden durchsichtigen Krystallplättchen. Diese wurden nochmals aus Aether, darauf mehrfach aus ziemlich viel siedendem Essigester — 60—70 ccm — umkrystallisirt, bis die Substanz den constanten Schmelzpunkt  $188^{\circ}$  zeigte.

	Ber. für $C_7H_{10}O_5$	Gefunden
C	48.28	48.05 pCt.
H	5.75	6.13 »

Der Analyse zufolge ist die Verbindung das Monolacton einer Dioxydimethylglutarsäure und entspricht der Formel



Die Säure ist identisch mit der von Zelinsky<sup>1)</sup> durch Verseifung des Cyanhydrins des Acetylacetons erhaltenen Substanz, deren Schmelzpunkt der Entdecker bei  $189^{\circ}$ — $190^{\circ}$  fand.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIV, 4008.

Die Verbindung ist in Wasser leicht löslich, schwerer in Aether<sup>1)</sup>, am besten lässt sie sich aus Essigester umkrystallisiren.

Um den Charakter der Substanz als einer Lactonsäure sicher nachzuweisen, wurde die Säure unter Benutzung von Phenolphthalein als Indicator mit  $\frac{1}{10}$  n-Kalilauge zuerst in der Eiskälte titirt, darauf mit überschüssigem Alkali einige Zeit erhitzt und in der Wärme mit  $\frac{1}{10}$  n-Salzsäure zurücktitirt.

0.1779 g Säure verbrauchten in der Kälte 10.06 ccm Alkali; berechnet 10.22 ccm.

0.1779 g Säure verbrauchten in der Wärme 20.22 ccm Alkali; berechnet 20.44 ccm.

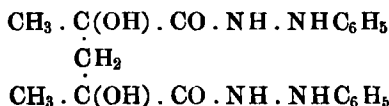
Die Substanz verhielt sich also in der Kälte wie eine einbasische Säure, während in der Hitze das Salz einer zweibasischen Dioxydimethylglutarsäure gebildet wurde. In Uebereinstimmung mit den Angaben von Zelinsky erhielten auch wir nach längerem Kochen mit überschüssigem Alkali beim Ansäuern nicht die freie Dioxysäure, sondern die ursprüngliche Oxylactonsäure zurück.

#### Dihydrazid einer Dioxydimethylglutarsäure.

0.5 g Lactonsäure wurden mit 1 ccm Wasser und 0.9 g Phenylhydrazin 3 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Unter steter schwacher Gasentwicklung schied sich allmählich ein Oel aus, das beim Erkalten erstarrte. Die feste Masse wurde mit verdünnter Salzsäure verrieben, mit Wasser ausgewaschen, getrocknet, mit Benzol, in dem sie unlöslich ist, zur Entfernung von Schmierem ausgekocht und schliesslich dreimal ans ziemlich starkem, heissem Alkohol umkrystallisirt. Die auf diese Art gewonnenen feinen, weissen Nadelchen schmolzen constant bei 176.5°.

Ber. für $C_{19}H_{24}N_4O_4$	Gefunden
N 15.06	15.32 pCt.

Der gefundene Stickstoffgehalt entspricht der Formel



der Körper ist somit als das Dihydrazid einer Dioxydimethylglutarsäure aufzufassen.

#### Dioxydimethylglutarsäure.

Behandelt man die niedrigschmelzende Monobromlactonsäure oder die Dibromdimethylglutarsäure oder deren Anhydrid in derselben

<sup>1)</sup> In der Zelinsky'schen Arbeit sind wohl in Folge eines Versehens beim Druck die Löslichkeitsverhältnisse umgekehrt angegeben.

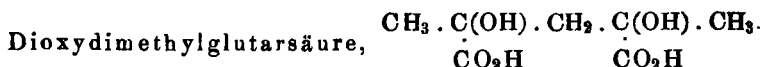


Weise mit Natronlauge u. s. w., wie es oben für die Säure (197°) angegeben wurde, so erhält man eine neue bromfreie Säure. Durch freiwillige Verdunstung einer wässerigen Lösung gewinnt man sie in derben, glasglänzenden Krystallen; rascher lässt sie sich aus einer Mischung von Essigester und Ligroin umkrystallisiren, aus der sie sich in Form dünner, durchsichtiger Blättchen ausscheidet.

Diese Säure ist bereits früher von Auwers und Jackson<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Natronlauge auf das Anhydrid der Dibromdimethylglutarsäure dargestellt worden und später von Zelinsky<sup>2)</sup> aus dem Dilacton der Dioxydimethylglutarsäure (vergl. unten) erhalten. Um die Identität festzustellen, wurde die Säure nochmals analysirt.

	Ber. für C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	Jackson	Gefunden Zelinsky		Kauffmann
C	43.75	43.59	43.52	43.55	44.20 pCt.
H	6.25	6.16	6.33	6.41	6.41 »

Die Säure besitzt also, wie bereits früher angenommen wurde und von Zelinsky sicher erwiesen ist, die Zusammensetzung einer



Die Angabe Zelinsky's, dass die Säure sich in der Kälte wie eine einbasische und erst in der Hitze wie eine zweibasische Säure verhalte, können wir bestätigen. Die Titration wurde in derselben Weise wie bei der Oxylactonsäure ausgeführt und ergab folgendes Resultat:

0.1741 g Säure verbrauchten in der Kälte 9.45 ccm  $\frac{1}{10}$  n-Kalilauge; berechnet 9.07 ccm.

0.1741 g Säure verbrauchten in der Wärme 19.00 ccm  $\frac{1}{10}$  n-Kalilauge; berechnet 18.14 ccm.

Man könnte annehmen, wie bereits in der Einleitung bemerkt, dass die Säure in Wirklichkeit eine Oxylactonsäure ist, die mit 1 Molekül Wasser krystallisirt. Versuche, den vermutheten Wassergehalt zu bestimmen, haben jedoch bis jetzt zu keinem Ergebniss geführt, denn bei 100° verlor die Säure im Laufe mehrerer Tage nur 4.7 pCt. an Gewicht, bei 110° aber rasch weitere 37.5 pCt., während der Abspaltung von 1 Molekül Wasser ein Gewichtsverlust von 9.37 pCt. entsprechen würde. Zur Darstellung und Untersuchung von Salzen fehlte es uns leider an Material.

Den Schmelzpunkt der Säure fanden Auwers und Jackson früher bei 95°—96°; Zelinsky giebt 103°—104° für die aus Aether

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 1614.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXIV, 4011.

wie aus Wasser umkrystallisirte Substanz an. Unsere Präparate schmolzen, wenn sie mehrfach aus einem Gemisch von Essigester und Ligroïn umkrystallisirt waren — glänzende Blättchen — bei 98°—99° zusammen und waren bei 101° völlig klar. Derbe Krystalle, die aus wässrigen Lösungen erhalten waren, schmolzen, auch wenn sie lange an der Luft gelegen hatten, auf dem Wasserbade zusammen; der Schmelzpunkt der wieder erstarrten Masse lag dann aber erst bei 106°—107°.

Bemerkt sei noch, dass der Säure, welche aus der Dibromdimethylglutarsäure dargestellt worden war, geringe Mengen der hochschmelzenden Oxylactonsäure beigemischt waren, die durch Behandlung des Gemisches mit Aether abgetrennt werden konnten. Ob diese Beimengungen einer Verunreinigung der Dibromsäure durch Bromlactonsäure (197°) ihre Entstehung verdankten, oder das Product einer molecularen Umlagerung waren, muss dahingestellt bleiben.

#### Hydrazid einer Dioxydimethylglutarsäure.

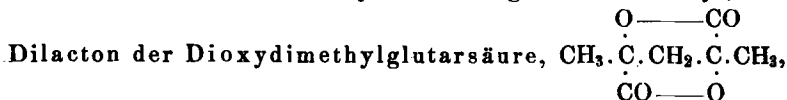
In ganz analoger Weise wie die hochschmelzende Oxylactonsäure wurde die Dioxysäure in ihr Hydrazid verwandelt, welches in verfilzten Nadelchen vom Schmelzpunkt 186° aus heissem Alkohol krystallisirte.

Ber. für $C_{19}H_{24}N_4O_4$	Gefunden
N 15.06	15.78 pCt.

Mangel an Substanz verhinderte leider die wünschenswerthe Wiederholung der Analyse, doch spricht das ganze chemische Verhalten der Verbindung dafür, dass sie als Dihydrazid aufzufassen ist. Soweit die Vergleichung sich durchführen liess, erwies sich der Körper als verschieden von dem oben beschriebenen Dihydrazid; in diesen beiden Substanzen würden somit Derivate zweier isomerer Dioxydimethylglutarsäuren vorliegen.

#### Dilacton der Dioxydimethylglutarsäure.

Durch Destillation der Oxylactonsäure gewann Zelinsky<sup>1)</sup> ein



in Gestalt kleiner, bei 104°—105° schmelzender Krystalle. Bei Wiederholung des Versuches erhielten wir denselben Körper. Schmelzpunkt 103°. Das gleiche Lacton bildet sich auch, wie wir fanden, bei der Destillation der Dioxysäure. Durch Kochen mit Aetzalkalien und Ansäuern der Lösung wird das Dilacton, wie gleichfalls schon Ze-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIV, 4010

linsky angegeben hat, ausschliesslich in die Dioxysäure, nicht aber in die hochschmelzende Lactonsäure umgewandelt.

Der nahe Zusammenhang zwischen dem Dilacton und der Dioxysäure tritt auch bei der Hydrazidbildung zu Tage, denn das Dilacton liefert dasselbe bei 186° schmelzende Dihydrazid wie die Säure. Die Bildung des Hydrazids vollzieht sich in diesem Falle mit besonderer Leichtigkeit: suspendirt man das Dilacton in wenig Wasser und fügt Phenylhydrazin hinzu, so erstarrt die ganze Masse in wenigen Augenblicken und man braucht nur noch kurze Zeit zur Vollendung der Reaction auf dem Wasserbade zu erwärmen.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

#### 480. Curt Philipp: Ueber Condensationsproducte von Amidophenolen und Amidophenoläthern mit Aldehyden und Ketonen.

(Eingegangen am 4. November.)

Im vierzehnten Hefte dieser Berichte, S. 2753 beschreibt E. Haegeler Condensationsproducte des Acetons und einiger aromatischer Aldehyde mit *p*-Amidophenol. Da ich auf demselben Gebiete beschäftigt bin, so möchte ich in Kürze meine bisher gewonnenen Resultate hier mittheilen, um die Richtung anzudeuten, in welcher sich meine Arbeit bewegt, und um mir eine ungestörte Vollendung derselben zu sichern.

Auf Veranlassung von Herrn Prof. Schmitt versuchte ich das *p*-Oxyphenylhydrazin darzustellen; es geschah dies durch Reduction des *p*-Diazophenolchlorids nach der Methode von V. Meyer und Leccó. Das so erhaltene Product zeigte die Reactionen der Hydrazine auch insofern, als es sich mit Aldehyden und Ketonen unter Bildung wohlcharakterisirter Körper condensirte.

Das Condensationsproduct des vermutheten *p*-Oxyphenylhydrazins mit Benzaldehyd erwies sich jedoch bei näherer Untersuchung als Benzyliden-*p*-amidophenol. Auf diese Weise bin ich dazu geführt worden, zunächst den Condensationsvorgängen zwischen *p*-Amidophenol und Aldehyden näher zu treten.

Benzyliden-*p*-amidophenol.  $C_6H_5 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot OH$ .

Diese Verbindung erhielt ich durch Vereinigung von Benzaldehyd mit einer heissen wässrigen Lösung von salzsaurem *p*-Amidophenol und Natriumacetat. Alsbald schieden sich [mikroskopische Nadeln