

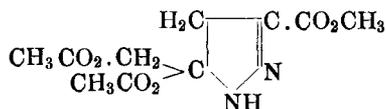
kleine Menge der Methyltrimethylentricarbonsäure wurde ferner 6 Stdn. mit verdünnter Salpetersäure gekocht und die resultirende Säure mittels schwer löslichen Bleisalzes isolirt. Sie schmilzt unzersetzt bei 191°. Ausser dem Nachweis, dass nicht etwa Oxalsäure vorliegt — das Product löst sich in warmer conc. Schwefelsäure zwar auch farblos, aber ohne jede Gasentwicklung — konnte die Substanz vorläufig nicht näher charakterisirt werden. Vielleicht stellt sie das Ausgangsproduct vor.

163. Eduard Buchner und Hans Dessauer:
Einwirkung von Diazoessigester auf ungesättigte Säureester.
 (Eingegangen am 22. März.)

VII. Itaconsäureester und Diazoessigester¹⁾.

Itaconsäuremethylester (Fraction von 115—120° bei 25 mm Quecksilberdruck) und die Diazoverbindung, in molecularen Mengen gemischt, vereinigen sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, ohne dass Wärmebildung zu bemerken wäre. Nach mehrwöchigem Stehen ist das Oel fast farblos und sehr dickflüssig geworden; es erstarrt meist von selbst zu einem festen Kuchen und darf die Ausbeute an krystallisirtem Product als eine sehr gute bezeichnet werden. Dasselbe, aus Aether oder kochendem Wasser umkrystallisirt, ist reiner.

Pyrazolindicarbonessigsäuremethylester,



Analyse: Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{N}_2$.

Procente: C 46.51, H 5.43, N 10.85.

Gef. » » 46.55, 46.30, » 5.78, 5.50, » 10.87, 11.19.

Schmelzpunkt 91°. Bildet farblose, sammtartige, verfilzte¹⁾ Nadelchen. Wahrscheinlich werden die beiden nicht substituirten Wasserstoffatome an Kohlenstoffatom (4) gebunden sein; entsprechende Constitution besitzt wenigstens das Additionsproduct zwischen Acrylester und der Diazoverbindung, der Pyrazolin-3.5-dicarbonester²⁾, und beide Substanzen zeigen sehr grosse Analogie (Bildung schon in der Kälte, Zerfall bei der Stickstoffabspaltung in einen gesättigten und einen ungesättigten Ester). Ist stellungsisomer mit Pyrazolintricarbonessig-

¹⁾ Vergl. die beiden vorhergehenden Abhandlungen.

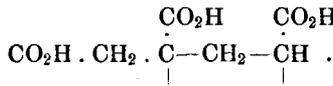
²⁾ Ann. d. Chem. 273, 233.

ester (s. vorhergehende Mittheilung). Infolge der Anwesenheit einer Methylengruppe im Ringe enthält aber letzterer hier nur ein asymmetrisches Kohlenstoffatom. Dementsprechend konnte die Verbindung durch Bromwasserstoff in Eisessiglösung nicht umgelagert werden; neben sehr wenig eines nicht näher untersuchten Products wurde die Hauptmenge des Esters unverändert wieder gewonnen.

Beim Erhitzen des Pyrazolindicarbonessigesters eine Stunde im Vacuum auf etwa 160–180° (35 mm Druck) entweicht aller Stickstoff; es destillirt hernach zwischen 190 und 200° ein hellgelbes Oel, welches stickstofffrei ist und auch nach zweijährigem Stehen keine Krystalle abscheidet. In Sodalösung suspendirt, entfärbt die Verbindung Permanganat schon in der Kälte in grosser Menge. Untersucht ist nur das Verseifungsproduct durch Kochen mit wässriger Natronlauge; man erhält dabei ein Gemenge einer gesättigten Säure, die sich vom Trimethylen ableitet, mit einer ungesättigten. Erstere ist in Aether bedeutend schwerer löslich und kann durch mehrmaliges Umkrystallisiren daraus nahezu rein erhalten werden. Zur vollständigen Trennung wird aber am besten die warme Lösung der Säure in Soda mit Permanganat versetzt, bis keine Entfärbung mehr eintritt. Nach Zusatz von schwefliger Säure, Neutralisiren, Eindampfen und Ansäuern entzieht Aether das vollkommen reine Product.

Die ungesättigte Säure konnte infolge ihrer grossen Löslichkeit in Aether und Wasser nicht gefasst werden. Voraussichtlich ist sie mit der gesättigten Säure isomer, etwa eine Glutaconessigsäure.

Trimethylen-1.2-dicarbon-1-essigsäure,



Diese Substanz, auf die eben beschriebene Weise gewonnen, scheidet sich aus concentrirter Aetherlösung als farblose, harte Krystallkruste aus.

Analyse: Ber. für $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_6$.

Procente: C 44.68, H 4.26.

Gef. » » 44.70, » 4.46.

Schmilzt bei 212° unter Aufschäumen und Gelbfärbung, nachdem bereits bei 180° Beginn einer Zersetzung zu bemerken ist. Entfärbt bei Gegenwart von Soda auch geringe Spuren von Permanganat nicht. Beim Titiren mit Normalnatronlauge wird die drei Carboxylen entsprechende Menge der Base neutralisirt; hierin tritt auch nach längerem Kochen mit überschüssigem Aetznatron keine Aenderung ein.

Aciditätsbestimmung	ccm Normalnatronlauge
Ber. für $\text{C}_4\text{H}_5(\text{CO}_2\text{H})_3$	5.1 pCt.
Gef. bei directem Titiren	5.2 »
Gef. nach Kochen mit Natronlauge	5.2 »

Die Verbindung muss demnach als eine Trimethylen-dicarbon-essigsäure aufgefasst werden. Sie ist stellungsisomer zu der in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen Methyltrimethylen-tricarbon-säure; die Theorie lässt ferner zwei stereochemisch isomere Körper dieser Constitution voraussehen; welches der beiden Isomeren hier vorliegt, ist nicht entschieden.

164. Eduard Buchner: Notiz über *cis*-Glutaconsäure.

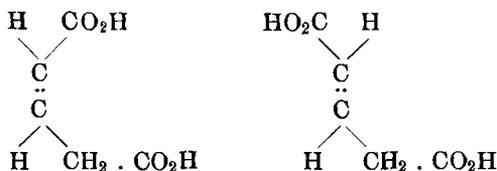
[Aus dem chem. Labor. d. Acad. d. Wiss. zu München, vollendet im chem. Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 22. März.)

In der dritten Auflage von Beilstein's Handbuch Bd. 1, S. 713 wird der gewöhnlichen, auf verschiedenen Wegen darstellbaren Glutaconsäure, Schmp. 132 — 134°, die von mir aus Pyrazolon-3,5-dicarbon-säureester-erhaltene¹⁾, ebenfalls als Glutaconsäure bezeichnete Substanz, Schmp. 138°, in gewissem Grade gegenüber gestellt, obwohl auch letztere bei der Reduction Glutarsäure liefert.

Bei directem Vergleiche der Verbindung, Schmp. 138°, mit nach dem ältesten der bekannten Verfahren, aus Chloroform und Natrium-malonat²⁾ synthetisch hergestellter Glutaconsäure hat sich die vollkommene Identität dieser Substanzen ergeben. Die reine Glutaconsäure schmilzt, im langhalsigen Schwefelsäurekölbchen sehr rasch erhitzt bei 138°, sonst bei 136 — 137°, nur bei aussergewöhnlich langsamem Anwärmen bei 134°.

Im Anschluss hieran wurde die Frage über die Configuration dieser Glutaconsäure zur Entscheidung gebracht. Von den zwei Formeln



kommt ihr die erstere zu, sie ist *cis*-Glutaconsäure, da sie bei der Behandlung mit Acetylchlorid ein Anhydrid liefert, welches durch Sodalösung in der Kälte in das Natronsalz des Ausgangsproductes zurückgeführt wird³⁾.

¹⁾ Diese Berichte 23, 703.

²⁾ Conrad und Guthzeit, Ann. d. Chem. 222, 254.

³⁾ Die Annahme von Brühl (diese Berichte 24, 3411), Glutaconsäure werde kein Anhydrid bilden, ist demnach nicht richtig.