

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.

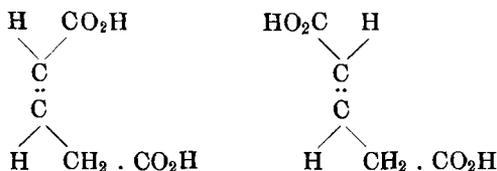
[Aus dem chem. Labor. d. Acad. d. Wiss. zu München, vollendet im chem. Institut der Universität Kiel.]

(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



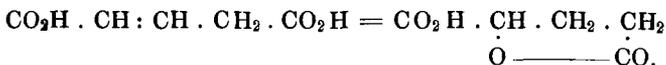
kommt ihr die erstere zu, sie ist *cis*-Glutaconsäure, da sie bei der Behandlung mit Acetylchlorid ein Anhydrid liefert, welches durch Sodalösung in der Kälte in das Natronsalz des Ausgangsproductes zurückgeführt wird³⁾.

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.

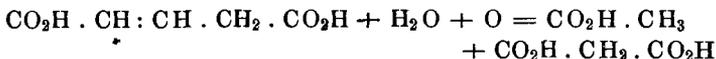
Glutaconsäure muss sich vermuthlich in eine γ -Lactonsäure verwandeln lassen:



Dass ein solcher Uebergang in der That möglich ist, dafür giebt die beim Erhitzen der Glutaconsäure auf etwa 160° ohne Gasentwicklung auftretende kirschrothe Farbe eine Andeutung. Beim Uebergang einer γ , δ -ungesättigten Säure in das isomere γ -Lacton haben Fittig und Rasch¹⁾ plötzliche Rothfärbung beobachtet.

Nachdem die Configuration der vorliegenden Glutaconsäure erkannt war, wurden einige Vorversuche angestellt, sie in die stereoisomere Verbindung überzuführen. Die Säure konnte aber nach mehrmaligem Erwärmen und Eindampfen mit Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure stets unverändert wieder gewonnen werden.

Durch Schmelzen mit Aetzkali wird die *cis*-Glutaconsäure in Analogie zu den übrigen ungesättigten Fettsäuren gespalten. Sie unterscheidet sich dadurch wesentlich von den isomeren Trimethylen dicarbonsäuren, über deren Verhalten demnächst in Ann. d. Chem. berichtet werden soll. 2.5 g *cis*-Glutaconsäure lieferten, mit Aetzkali 40 Min. bei 240° geschmolzen, beim Wasserdampfdestilliren nach Ansäuern mit Schwefelsäure von flüchtigen Fettsäuren nur Essigsäure und zwar 1.5 g, während die Gleichung:



nur 1.1 g verlangt. Offenbar zerfiel bei der Operation auch ein Theil der Malonsäure noch weiter. Die flüchtigen Fettsäuren wurden dabei durch partielles Ansäuern in drei Fractionen übergetrieben und auf Silbersalz verarbeitet.

Analyse: Ber. für $\text{CH}_3 \cdot \text{COOAg}$ Procente: Ag 64.67.

Gefunden I. Fraction: » 64.54.

» II. » » 64.57.

» III. » » 64.57.

Nach Entfernung der flüchtigen Säure, Neutralisiren und Einengen des Rückstandes und abermaligem Ansäuern entzog Aether eine geringe Menge einer flüchtigen, krystallisirenden Säure, welche indess in Folge ihrer höchst ungünstigen Löslichkeitsverhältnisse nicht völlig gereinigt werden konnte; es war voraussichtlich Malonsäure.

cis-Glutaconsäureanhydrid.

Glutaconsäure wird mit der achtfachen Menge Acetylchlorid am Rückflusskühler 40 Minuten gekocht und dann der Ueberschuss des Chlorides durch Eindampfen schliesslich im Vacuum entfernt. Der

¹⁾ Ann. d. Chem. 256, 126.

erstarre Rückstand, durch Auslaugen mit kaltem Aether von einer röthlichen, schmierigen Substanz befreit, krystallisirt aus Aether in in flachen, schwach gelblichen Nadeln, die sich allmählich grünlich färben.

Analyse: Ber. für $C_5H_4O_3$.

Procente:	C 53.57	H 3.57
Gef. »	» 53.39	» 3.81.

Schmelzpunkt 87° . Die Verbindung löst sich in Soda unter Aufbrausen. Nach Erwärmen und Ansäuern entzieht Aether eine krystallisirende Säure, welche bei $137-138^\circ$ schmilzt und in alkalischer Lösung Permanganat augenblicklich entfärbt; unzweifelhaft dieselbe Glutaconsäure, von welcher ausgegangen wurde.

165. Robert Hirsch: Zur Zerlegung des Zimmtsäuredibromids in die optisch-activen Modificationen.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. Liebermann.)

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Liebermann habe ich eine Reihe von Salzen des Zimmtsäuredibromids sowohl mit einfacheren aromatischen Basen (Anilin, Toluidin, Naphtylamin, Chinolin, Pyridin und Piperidin) als mit optisch-activen Alkaloïden (Cinchonin, Brucin, Conchinin, Cinchonidin u. A.¹⁾) untersucht. Die Absicht bei dieser Arbeit ging dahin:

1. zu sehen, ob auch nicht optisch-inactive Basen eine Zerlegung des inactiven Zimmtsäuredibromids in die activen Componenten zu bewerkstelligen vermöchten, wenn nicht an sich, so
2. etwa dadurch, dass eine kleine Menge ihres Salzes mit der activen Säuremodification in die Salzlösung eingimpft wird;
3. ob und welche andere Alkaloïde sich zur Trennung eignen, und etwa mit Vortheil an Stelle des wegen seiner Giftigkeit für die Laboratoriumspraxis nicht sehr angenehmen Strychnius²⁾ Verwendung finden könnten.

Die Untersuchung hat ergeben, dass vom Zimmtsäuredibromid eine grosse Zahl meist schön krystallisirter, oft messbarer, Salze erhältlich ist. Die Salze der obengenannten Basen sind meist so zusammengesetzt, dass auf 1 Mol. Säure 1 Mol. Base auch dann kommt, wenn

¹⁾ Die Salze von Nicotin, Morphin, Narcotin, Chinin und Cocaïn krystallisirten entweder nicht oder mangelhaft, und wurden daher nicht näher untersucht.

²⁾ L. Meyer, diese Berichte 25, 3121; Liebermann, diese Berichte 26, 245, 285, 1662; Liebermann und Hartmann, daselbst 26, 1664.