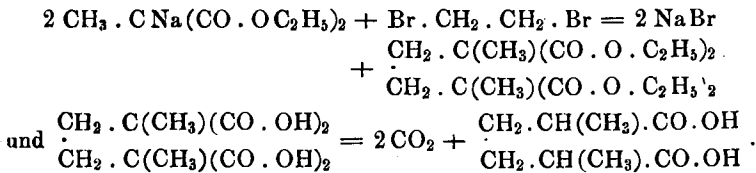


**299. J. Kitzing: Neue Darstellungsweise der  $\alpha_1$  .  $\alpha_2$ -Dimethyladipinsäuren.**

[Aus dem ersten chemischen Universitätslaboratorium Leipzig; mitgeteilt von J. Wislicenus.]

(Eingegangen am 21. Juni.)

N. Zelinsky <sup>1)</sup> erhielt bei der Umsetzung zwischen Natrium- $\alpha$ -Cyanpropionsäureester und Aethylendibromür den Dicyandimethyladipinsäurediäthylester als zwischen 300 und 310° siedende, nicht ganz reine Flüssigkeit, welche beim Erwärmen mit Schwefelsäure in zwei, durch ihre verschiedene Löslichkeit in Wasser trennbare Modificationen der Dimethyladipinsäure überging. In ganz analoger Reaction ist die Bildung der Dimethyladipinsäuren aus Methylmalonsäure zu erwarten, wenn man die Natriumverbindung ihres Aethylesters mit Aethylendibromür reagiren lässt und die aus dem so zu gewinnenden Tetracarbonsäureester durch Verseifung entstehende vierbasische Säure in der Wärme zersetzt.

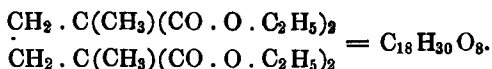


Da ich der Dimethyladipinsäure als Ausgangsmaterial für die Bereitung des genauer zu untersuchenden Dimethylketopentens bedurfte, so schlug ich diesen Weg in der Hoffnung ein, die Säure in grösserer Menge zu erhalten als nach Zelinsky's Methode, welche nur 35 pCt. der theoretischen Ausbeute ergab. Obgleich sich diese Hoffnung nicht gerade glänzend erfüllte, theile ich meine Beobachtungen doch mit, da sie über die bisher unbekanntes  $\alpha_1 \alpha_2$ -Dimethyldicarboxyladipinsäure führten.

Lässt man die Einwirkung von Aethylendibromür auf Natriummethylmalonsäureester in äthyl- oder amylalkoholischer oder ätherischer Lösung vor sich gehen, so erhält man den gewünschten Tetracarbonsäureester nur in sehr geringen Mengen. Bessere Ausbeuten erzielt man mit Benzol und namentlich mit Toluol als Verdünnungsmittel, indessen ist stets ein langes Erhitzen des Gemisches bis zum Sieden erforderlich, um beträchtliche Mengen umzusetzen. Die besten Ausbeuten, bis zu 70 pCt. der Theorie, gewann ich bei 50—60stündigem Kochen. Es war dann anscheinend alles Bromnatrium als Schlamm abgeschieden, der durch Wasserzusatz in Lösung gebracht wurde. Die abgehobene toluolische Flüssigkeit wurde darauf erst unter ge-

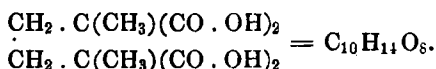
<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 3997.

wöhnlichem und später bei stark vermindertem Druck destillirt, wobei unter einem Druck von 40 mm Quecksilber bei 240° unter nur noch geringer Schwankung des Thermometers die Hauptmenge des Productes überging. Dasselbe war augenscheinlich noch immer etwas toluolhaltig. Bei längerem Stehen im Exsiccator schied die Masse Krystalle aus und erstarrte nach mehreren Wochen fast vollständig. Durch Abpressen zwischen Papier wurde eine geringe Menge eines Oeles entfernt und die Masse nachher aus siedendem Petrolhexan umkrystallisirt. Beim Erkalten der Lösung scheidet sie sich grösstentheils in Gestalt stark glänzender und oft wohl ausgebildeter, anscheinend monokliner Krystalle ab, welche als Combinationen von Quer- und Längsflächen mit basischen Endflächen, also von zwei Rhomboïden und vier Rechtecken begrenzt erscheinen. Der Schmelzpunkt liegt bei 53—53.5°. In Aether und Alkohol sind sie auch bei gewöhnlicher Temperatur, in Kohlenwasserstoffen nur in der Wärme leicht löslich. Die Analyse ergab die erwartete Formel eines  $\alpha_1 \cdot \alpha_2$ -Dimethyldicarboxyladipinsäureteträthylesters



Analyse: Ber. Procente: C 57.75                    H 8.02.  
 Gef.        »                    » 57.62, 57.60,        » 8.18, 8.25.

In ganz reinem Zustande scheint dieser Ester im stark luftverdünnten Raum sich fast ohne Zersetzung zu verflüchtigen. Zur Darstellung seiner Säure ist es jedoch nicht nöthig, ihn von den letzten Spuren von Verunreinigungen zu befreien. Vermischt man das noch ölige Rohproduct mit einem geringen Ueberschusse einer etwa 30procentigen alkoholischen Kalilösung, so genügt schon zweistündiges Stehen bei Zimmertemperatur, um ihn vollständig zu verseifen. Es wurde jedoch noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erhitzt und der Alkohol dann in flacher Schale verdunstet. Der feste Rückstand wurde in Wasser gelöst, mit Salpetersäure neutralisirt und darauf mit Bleinitrat genau ausgefällt. Es entstand ein dicker weisser Niederschlag, der nach dem Auswaschen in Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt wurde. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit hinterliess beim Verdampfen einen krystallinischen Rückstand, der durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser leicht rein gewonnen wurde. Es war die gesuchte  $\alpha_1 \cdot \alpha_2$ -Dimethyldicarboxyladipinsäure



Analyse: Ber. Procente: C 45.80                    H 5.34.  
 Gef.        »                    » 45.59, 45.77,        » 5.38, 5.56.

Beim raschen Erhitzen schmilzt die Säure bei etwa 200° unter starkem Aufschäumen; wird die Temperatur des Schmelzbades langsam gesteigert, so beginnen Kohlensäureentwicklung und Verflüssigung bereits bald oberhalb 170°.

Die bis zu ruhigem Flusse auf 180° erhitzte Säure erstarrte beim Erkalten krystallinisch und war hell bräunlich gefärbt. Sie wurde daher in heissem Wasser gelöst, bis zur Entfärbung mit Thierkohle gekocht und nach dem Filtriren bis zu beginnender Krystallisation eingedampft. Beim Erkalten schieden sich grosse Mengen farbloser prismatischer Kryställchen der Dimethyladipinsäure aus, welche leicht den constanten Schmelzpunkt 140.5—141.5° (Zelinsky 140—141°) annahmen. Die Mutterlauge gab beim Verdunsten noch weitere Mengen dieser Säure und hinterliess schliesslich einen Syrup, welcher nach eintägigem Stehen erstarrte und sich dann auch in Aether, Benzol und Chloroform leicht, dagegen kaum in Petroläther löste. Die leicht lösliche Säure ganz rein und frei von der schwerer löslichen Modification zu bekommen, hat seine Schwierigkeiten, doch gelingt es nach öfterem Umkrystallisiren, den Schmelzpunkt auf 75—76.5° zu bringen. Die Säure ist die auch von Zelinsky beobachtete und nach ihm bei 74—76° schmelzende Dimethyladipinsäure.

### 300. Victor Meyer und J. J. Sudborough: Das Gesetz der Esterbildung aromatischer Säuren.

(Eingegangen am 21. Juni.)

Vor Kurzem hat der Eine von uns nachgewiesen, dass die Benzoësäure und ihre Substitutionsproducte im Allgemeinen bei der Behandlung mit Methylalkohol und Salzsäuregas in der Kälte ca. 90 pCt. Ester bilden, dass dagegen diejenigen trisubstituirten Benzoësäuren, welche die Substituenten in der symmetrischen Stellung [1, 3, 5] enthalten, bei der gleichen Behandlung fast gar keinen Ester bilden.

Eine genauere Verfolgung dieses Gegenstandes hat uns zunächst gelehrt, dass das Gesetz noch schärfer gilt, als wir nach den ersten Versuchen glaubten. Die genannten Säuren liefern bei der beschriebenen Behandlung nicht »fast keinen«, sondern gar keinen Ester. Wir bemerkten dies zuerst bei der Untersuchung der

Mesitylencarbonsäure,

für welche wir die Esterzahl neulich zu 9 pCt. angaben; andere Präparate der Säure ergaben uns weniger — 5 pCt. — 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub> pCt. u. s. w.