

557. H. W. Bolam: Zur Verseifung des Dicarboxylglutaconsäureester.

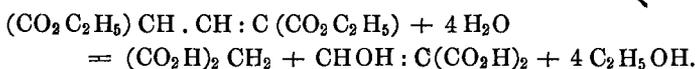
[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 14. November.)

Es wurde beabsichtigt, die Glutaconsäure als Ausgangsmaterial für weitere Studien zu benutzen. Bei den Versuchen ihrer Gewinnung aus Dicarboxylglutaconsäureester, durch Verseifung mit alkalischen Mitteln oder durch Erhitzen mit stärker Salzsäure nach dem von Conrad und Guthzeit¹⁾ gemachten Angaben, zeigte es sich, dass die Ausbeuten an der gewünschten Säure zu wenig befriedigende waren, um bei Anwendung dieser Darstellungsarten das gesetzte Ziel zu erreichen. Ersichtlich war es, dass der Verlauf dieser Zersetzungsvorgänge wenig glatt und einheitlich ist.

Unter diesen Umständen machte ich es mir, auf Veranlassung von Hrn. Dr. Guthzeit, zur Aufgabe, diese Verhältnisse zu studiren, um erstens die dabei auftretenden Nebenzersetzungen soweit als möglich aufzuklären und zweitens die beste Art der Gewinnung von Glutaconsäure zu ermitteln.

Nach den bisherigen Untersuchungen, welche zunächst das Studium der Einwirkung von Barythydratlösungen verschiedener Concentrationen auf den Dicarboxylglutaconsäureester betrafen, ergab sich nun die immerhin überraschende Thatsache, dass dieser Ester schon beim Kochen mit einer 10 proc. Barythydratlösung (wobei auf 1 Mol. Ester 4 Mol. Baryumhydroxyd kamen) bis zu gewissem Grade Spaltung seiner Kohlenstoffkette erleidet, im Sinne der folgenden Gleichung.



Die entstandene Malonsäure lässt sich leicht in Form ihres schwer löslichen Baryumsalzes von dem leicht löslichen des zweiten Productes trennen. Durch Zersetzung des mehrfach aus Wasser umkrystallisirten, schwer löslichen Baryumsalzes mit Säuren gelang es, die Malonsäure sicher zu erhalten. Ausser ihrem bei 132° liegenden Schmelzpunkt und ihrem Zerfallen bei höherer Temperatur in Kohlenensäure und Essigsäure erwies sich ihre Reinheit durch die Analyse.

Analyse: Ber. für $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$.

Procente: C 34.61, H 3.85.

Gef. » » 34.68, » 3.93.

Das leichtlöslichste Baryum Salz — es scheint dabei noch ein etwas weniger leicht lösliches zu entstehen — ergab bei der Baryum-

¹⁾ Ann. d. Chem. 222, 253 und 256.

bestimmung den für die Formel $\text{CHOH}:\text{C}(\text{COO})_2\text{Ba}$ berechneten Metallgehalt.

Analyse: Ber. Procente: Ba 51.31.

Gef. » » 51.47.

Erwähnt sei, dass dieses zweite Baryumsalz sehr wahrscheinlich identisch ist mit dem von Ruhemann und Morrell¹⁾ durch Verseifung aus dem Amidoäthylendicarbonsäureester mittels Baryumhydratlösung dargestellten Salz.

Die interessantesten Zersetzungen, welche die genannten Forscher²⁾ bei dem Dicarboxylglutaconsäureester durch wässrige Aminbasen beobachten konnten, erinnern durchaus an den vorstehend in aller Kürze mitgetheilten Spaltungsvorgang. Als auffallend darf man wohl bezeichnen, dass schon eine 10 procentige wässrige Baryhydratlösung eine solche tiefgehende Wirkung herbeizuführen im Stande ist.

Mit 5 procentigen und sogar mit noch verdünnteren Lösungen scheint die nämliche Zersetzung einzutreten.

Man darf wohl annehmen, dass auch ähnliche Nebenzersetzungen den Grund für die schlechten Ausbeuten an Glutaconsäure bei den früheren und neuerdings wieder versuchten Verfahren bilden.

Die vorliegenden Zeilen bezwecken nur, die ungestörte Bearbeitung der erwähnten Probleme bis auf Weiteres sicher zu stellen.

Leipzig. I. Chemisches Laboratorium. Nov. 1894.

558. A. Ladenburg: Ueber reines *d*-Coniin. II.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 12. November.)

Als ich vor etwa 8 Jahren das synthetisch dargestellte α -Propylpiperidin in actives Coniin verwandelte, geschah dies bekanntlich durch *d*-Weinsäure, und es gelang so auch verhältnissmässig leicht, die racemische Verbindung in eine rechts- und linksdrehende Modification zu spalten. Der direct gewonnene Krystallbrei, der durch Absaugen und Pressen möglichst von Mutterlauge befreit worden war, lieferte durch Zerlegung eine Base, deren spec. Drehungsvermögen³⁾

¹⁾ Journal of the Chemical Society 1891, 749.

²⁾ Journal of the Chemical Society 1892, 793.

³⁾ Ich will, Landolt's Wunsche entsprechend, in Zukunft diese Bezeichnungsweise gebrauchen, obgleich ich glaube, dass in meinen Abhandlungen eine Zweideutigkeit nicht vorhanden ist. Ich habe bisher stets für den direct abgelesenen Winkel die Bezeichnung »Drehungswinkel« und für die daraus berechnete, nur von der Temperatur abhängige Constante die Bezeichnung »Drehungsvermögen« und nur für die letztere Grösse das Zeichen α_D benutzt.