

hütet werden können; denn, meistens von selbst, jedenfalls aber bei dem geringsten Zuge, erscheint die Flamme und hört die Entwicklung von Formaldehyd auf.

Die Formaldehyd-Lampe ist ausser zu Vorlesungszwecken wahrscheinlich noch zu manchen anderen Benutzungen geeignet, denn sie kann zur Hervorbringung einer stark formaldehyd-haltigen Atmosphäre dienen, welche zu Desinfections- und Conservirungszwecken brauchbar ist, und welche Trillat¹⁾ mit Hülfe eines besonderen Apparates herstellen will.

Da Formaldehyd-Dampf, wie die Mittheilungen von Trillat, Berlioz, Hauser, Philipp und vielen Anderen bezeugen, hervorragend tödtlich auf Pilze wirkt, also Fäulnis- und Krankheitskeime vernichtet, so kann eine solche einfache Formaldehyd-Lampe in Anstalten, welche den oben genannten Zwecken dienen (z. B. Desinfectionsanstalten, Leichenhäusern, vielleicht Schlachthäusern etc.) sowie zur Anwendung in einigen Krankheiten brauchbar sein²⁾, denn sie liefert den Formaldehyd-Dampf durch die strömende Bewegung der heissen Gase unter Bedingungen, welche der Vertheilung des Formaldehyds in dem betr. Raume sehr günstig sind, und der Formaldehyd hat vor dem Chlor, der schwefligen Säure, dem heissen Wasserdampf, den Vortheil, dass Farben und empfindliche Gewebe nicht zerstört, und auch die Gegenstände nicht durch Feuchtigkeit verdorben werden.

50. K. Auwers: Ueber Trimethylbernsteinsäure und symmetrische $\alpha\alpha$ -Dimethylglutarsäuren.

(Eingegangen am 13. Februar.)

Die Ansicht von Zelinsky³⁾, dass bei der Einwirkung von α -Bromisobuttersäureester auf die Natriumverbindung des α -Cyanpropionsäureesters und nachfolgenden Verseifung des Condensationsproductes zwei stereoisomere Trimethylbernsteinsäuren entstehen, ist noch nicht experimentell widerlegt worden und hat auch in Beilstein's Handbuch⁴⁾ Aufnahme gefunden. Inzwischen sind in neuerer Zeit eine Reihe weiterer Mittheilungen über Trimethylbernsteinsäure erschienen, deren Angaben nicht in allen Punkten völlig mit einander

¹⁾ Comptes rendus 119, 563.

²⁾ Für den Fall solcher praktischen Anwendung ist die obige Lampenvorrichtung zur Eintragung in die Rolle für Gebrauchsmuster angemeldet worden.

³⁾ Diese Berichte 24, 459.

⁴⁾ 3. Aufl. 1, 679.

übereinstimmen. Da die Existenz zweier stereoisomerer Formen dieser Säure im Widerspruch mit der van't Hoff'schen Lehre vom asymmetrischen Kohlenstoffatome stehen würde, habe ich Trimethylbernsteinsäure nach den verschiedenen angegebenen Methoden dargestellt und die Präparate mit einander verglichen, besonders aber Zelinsky's zweite Trimethylbernsteinsäure einer genauen Prüfung unterworfen.

Es erwies sich bald als nöthig, die Untersuchung auch auf die symmetrischen α -Dimethylglutarsäuren auszudehnen, wobei Ergebnisse erhalten wurden, die von den bisherigen Annahmen über die Isomerieverhältnisse dieser Säuren erheblich abwichen.

Gleichzeitig suchte ich bei dieser Arbeit die zum Theil recht unvollkommenen Methoden zur Trennung, Identificirung und Charakterisirung von Bernsteinsäuren und Glutarsäuren etwas zu verbessern.

Die Einzelheiten dieser Untersuchungen, bei denen ich von den Hrn. A. Oswald und J. F. Thorpe mit dem grössten Eifer unterstützt worden bin, werden demnächst an anderer Stelle ausführlich mitgetheilt werden. Hier beschränke ich mich darauf, die wesentlichen Resultate, soweit sie auf die Trimethylbernsteinsäure und Dimethylglutarsäure Bezug haben, in Kürze hervorzuheben.

1. Trimethylbernsteinsäure besteht nur in einer Modification.

Untersucht wurden Präparate, die nach folgenden Methoden dargestellt waren:

- a) Nach Zelinsky (a. a. O.) auf die angegebene Weise.
- b) Durch Oxydation von Camphersäure mit Chromsäure¹⁾.
- c) Durch trockene Destillation von Camphoronsäure²⁾³⁾.
- d) Aus Natriummethylmalonsäureester und α -Bromisobuttersäureester in Xylol bei 180°—190°⁴⁾⁵⁾.
- e) Aus denselben Substanzen in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade.

Die Säure auch noch durch Oxydation von Campher mit Salpetersäure darzustellen⁶⁾, erschien nach den Ergebnissen der übrigen Versuche unnöthig.

Alle diese Präparate stimmten in ihren Eigenschaften völlig überein. In reinem Zustand schmilzt die Säure constant bei 147° bis 148°, wenn man bis 130° rasch erhitzt, von da an aber so lang-

¹⁾ Koenigs, Diese Berichte 26, 2337.

²⁾ Bredt, Diese Berichte 26, 3047.

³⁾ Helle, Ein Beitrag zur Constitution der Camphoronsäure. Inaug.-Diss. Bonn. 1893. S. 21.

⁴⁾ Bischoff, Diese Berichte 24, 1046.

⁵⁾ Helle, Diss. S. 31.

⁶⁾ Bredt, Diese Berichte 27, 2092.

sam, dass das Thermometer in je $\frac{1}{4}$ Minute um je 1° steigt. Erhitzt man rascher, oder bringt man die Probe in ein Bad, das auf 130° bis 140° vorgewärmt ist, so findet man den Schmp. bei 149° — 150° . Nur ein nach Koenigs dargestelltes Präparat konnte bloß auf den Schmp. 145° gebracht werden, da seine Menge sehr gering war.

Die abweichenden Schmelzpunktsangaben anderer Autoren — Zelinsky: 140° — 141° , Bischoff und Koenigs: $139^{\circ}.5$, Bredt: 135° , Bredt und Helle: 131° bei raschem Erhitzen, bei langsamem tiefer — sind auf nicht völlige Reinheit der betreffenden Präparate zurückzuführen.

Bei 152° — 153° spaltet die Säure Wasser ab und verwandelt sich in ihr Anhydrid, das unter gewöhnlichem Druck constant bei 227° siedet, unter 15 mm Druck bei 106° — 107° . Der Schmelzpunkt des Anhydrids liegt bei 31° ¹⁾.

Aus rein wässriger Lösung geht die Säure mit Wasserdämpfen langsam über, aus stark schwefelsaurer rasch. Letztere Eigenschaft ist bereits von Koenigs beobachtet und für die Reindarstellung der Säure empfohlen worden.

Aus Wasser krystallisirt die Säure in glänzenden, derben, schiefwinkligen Prismen, die dem rhombischen ²⁾ System angehören ³⁾.

Bei 15° lösen 100 Theile Wasser 9.57 Theile Säure.

Das elektrische Leitungsvermögen besitzt den Werth $K = 0.0304$ ⁴⁾ ⁵⁾.

Durch andauerndes Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf 190° bis 200° wird die Verbindung nicht verändert.

Ebensowenig lagert sich das Anhydrid um, wenn es längere Zeit im Sieden erhalten wird.

Die Angaben von Helle über das Calciumsalz der Säure, sowie die von Zelinsky und Besredka über das Silbersalz kann ich bestätigen.

Baryumsalz: Glänzende Blättchen. Schwer löslich. Enthält 1 Mol. Wasser.

Zinksalz: Büschelförmig verwachsene Prismen. In kaltem Wasser leicht, in heissem schwer löslich. Krystallisirt wasserfrei:

Bleisalz: Weisser, undeutlicher Niederschlag. Schwer löslich. Enthält 1 Mol. Krystallwasser.

Kupfersalz: Amorpher, blaugrüner Niederschlag. Schwer löslich. Das kalt gefällte Salz enthält $2H_2O$, das heiss gefällte $1H_2O$.

¹⁾ Vergl. Helle, Diss. S. 26, 36.

²⁾ Nach Messungen von Hr. Dr. v. Kraatz-Koschlau.

³⁾ Vergl. Fock, diese Berichte 27, 2049.

⁴⁾ Nach einer Bestimmung von Hr. Priv.-Doc. Dr. Paul.

⁵⁾ Vergl. Walden, Zeitschr. f. physikal. Chem. 8, 475.

Anilsäure, $C_5H_{10} \left\langle \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{NH} \cdot C_6H_5$: Nadeln. Schmp. 134° bis 135°.

Anil, $C_5H_{10} \left\langle \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{N} \cdot C_6H_5$: Nadeln. Schmp. 129°.

p-Tolilsäure, $C_5H_{10} \left\langle \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{NH} \cdot C_7H_7$: Tafeln. Schmp. 126°.

p-Tolil, $C_5H_{10} \left\langle \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{NH} \cdot C_7H_7$: Nadeln. Schmp. 117°.

β -Naphtilsäure, $C_5H_{10} \left\langle \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{NH} \cdot C_{10}H_7$: Prismen. Schmp. 153°.

β -Naphtil, $C_5H_{10} \left\langle \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{NH} \cdot C_{10}H_7$: Nadeln. Schmp. 148°.

2. Zelinsky's vermeintliche isomere Trimethylbernsteinsäure (100°—101°) ist ein Gemisch stereoisomerer Dimethylglutarsäuren.

Die bei etwa 100° schmelzende Säure, die neben Trimethylbernsteinsäure aus α -Cyanpropionsäureester und α -Bromisobuttersäureester entsteht, wurde theils nach der Vorschrift von Zelinsky, theils in etwas anderer Weise isolirt und gereinigt.

Bei der Behandlung mit Acetylchlorid lieferte dieses Product ein Anhydrid vom Schmp. 94°—95°, das alle Eigenschaften des Anhydrids der Dimethylglutarsäuren besass.

Durch kochendes Wasser wurde dieses Anhydrid quantitativ in eine constant bei 127°—127.5° schmelzende Säure übergeführt, die sich als maleinoide Dimethylglutarsäure erwies.

Andauerndes Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf 190°—200° verwandelte diese Säure in ein unscharf bei 103°—104° schmelzendes Product. Ebenso verhielt sich auf anderem Wege gewonnene mal. Dimethylglutarsäure.

Durch Einwirkung von Anilin, *p*-Toluidin und β -Naphthylamin entstanden aus dem Anhydrid Säuren, die als identisch mit der Anilsäure, *p*-Tolilsäure und β -Naphtilsäure der mal. Dimethylglutarsäure erkannt wurden.

Ferner wurde aus dem bei etwa 100° schmelzenden Product eine Säure vom Schmp. 140°—141° isolirt, die sich als eine neue sym. Dimethylglutarsäure erwies.

Auch geringe Mengen *n*-Dimethylbernsteinsäure enthielt das fragliche Product, die in Gestalt ihres bei 87° schmelzenden Anhydrids gewonnen und mit Hilfe ihrer Anil- und *p*-Tolilsäure identificirt wurde.

Irgend ein Product, welches den Charakter einer trialkylirten Bernsteinsäure gezeigt hätte, konnte in dem Gemisch nicht aufgefunden werden.

3. Die symmetrische Dimethylglutarsäure existirt in zwei stereoisomeren Modificationen, die bei 140° — 141° und 127° — 128° schmelzen.

Untersucht wurden Präparate, die nach folgenden Methoden dargestellt waren:

- a) Aus dem Natriumsalz des α -Cyanpropionsäureesters und Methylenjodid¹⁾.
- b) Aus Natriummethylmalonsäureester und Methylenjodid²⁾.
- c) Durch Methylierung des Dicarboxylglutarsäureesters³⁾.
- d) Aus Natriummethylmalonsäureester und α -Bromisobuttersäureester⁴⁾.
- e) Aus Natrium- α -Cyanpropionsäureester und α -Bromisobuttersäureester. (Vergl. oben.)

Die Darstellung der Dimethylglutarsäure aus Natriummethylmalonsäureester und Methacrylsäureester⁵⁾, sowie durch Methylierung des sog. Isobutenyltricarbonsäureesters⁶⁾ wurde nicht ausgeführt, da bei diesen Reactionen nach früheren Untersuchungen dieselben Producte wie bei den übrigen mit Sicherheit zu erwarten waren.

Bei allen angeführten Bildungsweisen entsteht ein Gemisch annähernd, oder wahrscheinlich genau gleicher Mengen der beiden stereoisomeren Formen der Dimethylglutarsäure, mit einziger Ausnahme der Zelinsky'schen Methode, welche weitaus überwiegend die maleinoide Säure liefert.

Eine befriedigende Trennung der beiden Stereoisomeren kann durch fractionirte Krystallisation nicht erzielt werden, wohl aber mit Hilfe von Acetylchlorid oder durch die Calciumsalze.

Die neue Säure (140° — 141°) stellt die fumaroide Form der Dimethylglutarsäure dar.

Aus heissem Wasser scheidet sie sich in derben, flachen Nadeln aus, die vielfach concentrisch verwachsen sind. Bei freiwilliger Verdunstung erhält man breite, etwas gezackte Prismen.

Krystallform: monosymmetrisch⁷⁾.

Bei 17° lösen 100 Theile Wasser etwa 4.4 Theile Säure, bei 25° 5.6 Theile.

¹⁾ Zelinsky, diese Berichte 22, 2823.

²⁾ Bischoff, diese Berichte 23, 1464.

³⁾ Guthzeit und Dressel, Ann. d. Chemie, 256, 184.

⁴⁾ Bischoff und Mintz, diese Berichte 23, 649; Auwers und Jackson, diese Berichte 23, 1611; Auwers u. Köbner, diese Berichte 24, 1929; Auwers u. Kauffmann, diese Berichte 25, 3232.

⁵⁾ Auwers u. Köbner, diese Berichte 24, 1936.

⁶⁾ Bischoff u. Jaunnicker, diese Berichte 23, 3402; Bischoff und Mintz, a. a. O.

⁷⁾ Nach Messungen des Herrn Dr. v. Kraatz-Koschlau.

In Alkohol, Aether, Eisessig, Aceton und Essigester ist die Säure leicht löslich, weniger in Chloroform. In kaltem Benzol ist sie schwer löslich, mässig leicht in heissem, so gut wie unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Ligroin.

Mit Wasserdämpfen ist die Säure auch aus stark schwefelsaurer Lösung nicht flüchtig.

Elektrisches Leitungsvermögen: $K = 0.00593^1$).

Die Säure ist optisch inactiv und besitzt das der Formel $C_7H_{12}O_4$ entsprechende Moleculargewicht.

Im Vacuum destillirt die Säure ohne Veränderung. Auch unter gewöhnlichem Druck können kleine Mengen nahezu unzersetzt destillirt werden. Bei sehr langsamer Destillation unter Atmosphärendruck spaltet die Säure dagegen Wasser ab und geht in das bekannte Dimethylglutarsäureanhydrid (94^0-95^0) über.

Beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf 190^0-200^0 wird die Säure z. Th. in die isomere Verbindung umgelagert und es entsteht ein ungefähr äquimoleculares Gemisch der beiden Stereipisomeren.

Von siedendem Acetylchlorid wird die Säure nicht angegriffen, im Rohr bei 100^0 wird sie von diesem Agens sehr langsam in das gemeinsame Anhydrid (94^0-95^0) übergeführt.

Die schon von Zelinsky aufgefundene Säure (127^0-128^0) ist die maleinoide Form der Dimethylglutarsäure.

Den früheren Angaben über die Säure ist Folgendes hinzuzufügen:

Bei 17^0 lösen 100 Theile Wasser etwa 4.1 Theile Säure; bei 25^0 4.9 Theile. Die Verbindung ist also um ein Geringes schwerer löslich als die isomere.

Bei der Destillation unter möglichst niedrigem Druck spaltet die Säure kein Wasser ab, lagert sich aber z. Th. in die fum. Modification um. Schon unter einem Druck von etwa 200 mm geht ein grosser Theil der Säure bei der Destillation in das Anhydrid (94^0-95^0) über.

Gegen Salzsäure bei hoher Temperatur verhält sich die Säure wie ihr Isomeres.

Acetylchlorid verwandelt schon in der Kälte die Säure rasch in Anhydrid.

Eigenschaften und gegenseitige Beziehungen der beiden Säuren weisen manche Aehnlichkeiten mit den analogen stereoisomeren Hexahydroisophtalsäuren auf.

Das gleichfalls schon lange bekannte gemeinsame Anhydrid der Säuren hat den mehrfach angegebenen Schmelzpunkt und siedet bei gewöhnlichem Druck constant bei 272^0 . Es ist durch seine

¹⁾ Bestimmung von Herrn Priv.-Doc. Dr. Paul.

Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet; die Krystalle sind monosymmetrisch¹⁾.

Das gemeinsame Imid der Säuren krystallisirt in Nadeln, die bei 173°—174° schmelzen.

Die fum. Säure bildet ein schwer lösliches saures Calciumsalz, $(C_7H_{11}O_4)_2Ca$.

Derivate der mal. Säure mit Basen:

Anilsäure: Nadeln. Schmp.: 157°.

Anil: Nadeln. Schmp.: 208°—209°.

p-Tolilsäure: Nadeln. Schmp.: 179°.

p-Tolil: Nadeln. Schmp.: 233°.

β -Naphtilsäure: Flache Prismen. Schmp.; 151°.

β -Naphtil: Nadeln. Schmp.: 231°—232°.

α -Naphtilsäure: Nadeln. Schmp.: 155°.

α -Naphtil: Blättchen. Schmp.: 199°.

4. Die vermeintliche sym. Dimethylglutarsäure (102° bis 104°) ist ein, wahrscheinlich äquimoleculares, Gemisch der fum. und mal. Dimethylglutarsäure.

Durch die Auffindung der neuen sym. Dimethylglutarsäure war die Zahl dieser Verbindungen auf drei gestiegen, während die van 't Hoff'sche Theorie nur zwei voraussehen lässt. Die nähere Untersuchung ergab schliesslich, dass die von Zelinsky, Bischoff und mir oft untersuchte vermeintliche sym. Dimethylglutarsäure vom Schmelzpunkt 102°—104° kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemisch der beiden beschriebenen Dimethylglutarsäuren ist. Dieser Sachverhalt konnte so lange verborgen bleiben, weil, wie erwähnt, bei allen Bildungsweisen der Dimethylglutarsäure, mit Ausnahme der Zelinsky'schen Methode die beiden Isomeren stets in gleichen Mengen entstehen, und dieses Gemisch sich durch Umkrystallisiren nicht trennen lässt. Man erhält daher regelmässig ein Product, das zwar nicht ganz scharf, aber constant schmilzt, und auch im Uebrigen ganz den Eindruck einer einheitlichen Verbindung macht.

Eine grosse Anzahl von Präparaten dieser angeblichen Dimethylglutarsäure wurde auf verschiedenen Wegen hergestellt. Ausnahmslos konnten sie durch Acetylchlorid oder mit Hilfe der Calciumsalze zerlegt werden, und in allen Fällen wurden die beiden Säuren (140°) und (127°) als Spaltungsproducte erhalten.

Andererseits waren künstlich hergestellte äquimoleculare Mischungen beider Säuren in Bezug auf Schmelzpunkt, Krystallform, Löslichkeit und chemisches Verhalten von jenen Präparaten nicht zu unterscheiden. Ein derartiges Gemisch schmolz z. B. bei 104°.5, krystallisirte aus Wasser oder Benzol in matten, harten, drusigen Aggregaten,

¹⁾ Nach Messungen von Herrn Dr. v. Kraatz-Koschlau.

und 100 Theile Wasser lösten von ihm bei 17° 8.5 Theile. Von einem Präparat der sogen. *n*-Dimethylglutarsäure, das durch Erhitzen des Anhydrids mit Salzsäure im Rohr auf 190°—200° dargestellt war, lösten sich bei 19° 9.3 Theile. In beiden Fällen war also die Löslichkeit gegenüber der der reinen Säuren auf etwa das Doppelte erhöht.

Heidelberg. Universitätslaboratorium.

80. George F. Jaubert:

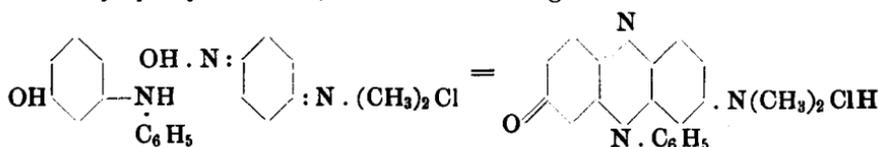
Beiträge zur Constitution der Safranine.

[I. Mittheilung.]

(Eingegangen am 29. Januar.)

In dem erloschenen D. R.-P. No. 50612 wird u. A. durch Einwirkung von salzsaurem Nitrosodimethylanilin auf *m*-Oxydiphenylamin ein schwarzer Farbstoff erhalten, welcher wahrscheinlich der Gruppe der Oxazine angehört.

Es hat sich nun gezeigt, dass die Reaction zwischen den beiden genannten Körpern in ganz anderem Sinne verläuft, wenn man dieselbe in Abwesenheit von Mineralsäuren vornimmt. In diesem Falle greift die Nitrosogruppe in die *p*-Stellung zur Hydroxylgruppe des *m*-Oxydiphenylamins ein, nach der Gleichung:



und man erhält so einen Phenazinfarbstoff und zwar ein Derivat des Safranins.

Dieser neue Farbstoff ist schön carminroth gefärbt und zeigt alle Reactionen und Eigenschaften der Safraninfarbstoffe.

Alle Monoalkyl- bzw. phenylsubstituirten Metamidophenole sind dieser Safraninbildung fähig. — Dialkylmetamidophenole, mit Nitrosodimethylanilin in Abwesenheit von Mineralsäuren condensirt, geben auch rothe Farbstoffe, welche ich bis jetzt nicht weiter untersucht habe.

Diese Bildung von Safraninderivaten erfolgt in zwei von einander trennbaren Phasen — zuerst, der Bildung des Toluylenblaus entsprechend, bildet sich ein blaues Indophenol; dann geht die Reaction weiter, unter Bildung des rothen Farbstoffes und Schliessen des Azinringes:

