

**633. Sergius Reformatsky: Neue Darstellungsmethode der  $\alpha\alpha$ -Dimethylglutarsäure aus der entsprechenden Oxyssäure.**

[Aus der organ. Abtheilung des chemischen Universitätslaboratoriums zu Kiew.]

(Eingegangen am 27. December.)

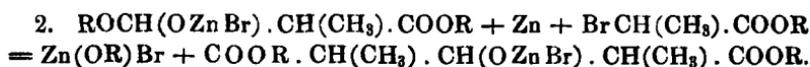
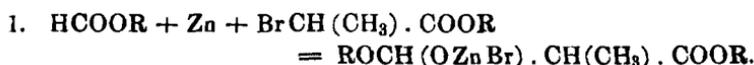
Die  $\alpha\alpha$ -Dimethylglutarsäure ist auf sechs verschiedene Weisen dargestellt worden, und es erscheint auffallend, dass es nur Hrn. Prof. Zelinsky gelungen ist, sie in zwei isomeren Formen auszuschneiden: eine vom Schmp. 102—104° und die andere vom Schmp. 127—128°; während alle anderen Chemiker nur die niedrighschmelzende Säure zu isoliren vermochten.

Hr. Prof. Auwers macht in seiner sehr interessanten Untersuchung<sup>1)</sup> über die substituirten Bernstein- und Glutarsäuren auf diesen Umstand aufmerksam und versucht ihn dadurch zu erklären, dass nur in der Zelinsky'schen Methode das Ausgangsmaterial ( $\alpha$ -Cyanpropionsäureester) ein asymmetrisches Kohlenstoffatom besitzt, und eine solche Bedingung ist am günstigsten zur Bildung der maleinöiden Säure (127—128°) in überwiegender Menge.

Wenn diese Voraussetzung richtig ist, so müssen wir, wenn wir  $\alpha$ -Brompropionsäureester als Ausgangsmaterial nehmen, die Möglichkeit der unmittelbaren Ausscheidung der maleinöiden Säure erwarten, da in der Formel dieses Esters gleichfalls ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten ist. Meine Versuche aber bewiesen das Umgekehrte: ich habe als Hauptproduct die niedrig schmelzende Dimethylglutarsäure und als Nebenproduct nur eine geringe Quantität der fumaröiden Säure, aber keine maleinöide Säure erhalten.

**Darstellung der  $\alpha\alpha$ -Dimethyl- $\beta$ -oxyglutarsäure.**

Bei meinen Untersuchungen über die Einwirkung des Gemenges von Zink und Estern der halogensubstituirten Säuren auf die Carbonylverbindungen wandte ich mich in der letzten Zeit zu dem Ameisensäureester, indem ich auf ihn mit einem Gemenge von Zink und  $\alpha$ -Brompropionsäureester einwirkte, in der Erwartung, dass die Reaction nach folgenden Gleichungen verlaufen werde:



Diese letztere Verbindung muss nach der Zersetzung mit Wasser und nach der Verseifung die Dimethyloxyglutarsäure geben:



<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 285, 212—339.

Meine Erwartungen haben dies in der That bestätigt.

Ein Gemisch von 100 g Brompropionsäureester (2 Mol.) und 25 g (statt 20 g = 1 Mol.) Ameisensäureester wurden allmählich auf trocknes Zink in einen mit Rückflusskühler versehenen Kolben, welcher mit kaltem Wasser gekühlt wurde, gegossen. Nach drei Tagen, nachdem das Gemisch eine syrupartige Consistenz angenommen hatte, wurde es mit verdünnter Schwefelsäure (1:10) zersetzt. Die aufschwimmende Oelschicht wurde abgetrennt und, um das Zinkbromid zu entfernen, mit Wasser gewaschen, unter Calciumchlorid getrocknet und fractionirt; es wurden 26.5 g einer dicken fast farblosen Flüssigkeit mit dem Sdp. 264—275° erhalten. Ausbeute ist 41.4 pCt. Dieses Product siedet hauptsächlich bei 270—271°. Seine Analyse gab folgende Resultate:

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{20}O_5$ .

Procente: C 56.89, H 8.62.

Gef. » » 56.77, » 8.96.

In den Nebenproducten wurde Propionsäureester mit dem Siedepunkt 98—100° gefunden.

Beim Kochen von 26.5 g des Esters mit Barytwasser fand schon nach einer halben Stunde eine gänzliche Auflösung statt, aber die Erwärmung dauerte noch ca. 3 Stunden. Nachdem das Baryumsalz mit Schwefelsäure zersetzt und das Baryumsulfat abfiltrirt worden war, wurde die Säure (17 g) sehr schwer mit Aether extrahirt. Die auf solche Weise erhaltene syrupartige Säure krystallisirt in kleinen Nadeln ziemlich schnell aber nicht vollständig. Die Nadeln wurden mittels Aethers abgetrennt, welcher den Syrup etwas leichter auflöst als die Krystalle. Aber zum Umkrystallisiren der letzteren wurde noch kein passendes Lösungsmittel gefunden. Die Säure ist unlöslich in Schwefelkohlenstoff, Benzol, Ligroïn, Petroleumäther und Chloroform, aus den Lösungen in Wasser, Aether, Essigsäure, Aceton, wie auch aus den Gemischen der letzteren mit Benzol, Ligroïn u. s. w. scheidet sie sich in syrupartiger Form aus. Ausgeschieden krystallisirt sie ziemlich schnell aus Aceton und giebt eine Schmelztemperatur von 135—136°, aber nach dem Schmelzen wird sie erst bei 141° durchsichtig. Diese Eigenschaft spricht dafür, dass die erhaltene Säure noch kein Individuum ist und erinnert an die Erscheinung, welche bei der Dimethylglutarsäure beobachtet wurde. Dass aber die Zusammensetzung der erhaltenen Säure durch die Formel  $C_7H_{12}O_5$  ausgedrückt werden muss, zeigt die Analyse des Calciumsalzes, bei welchem für Ca 18.38 pCt. gefunden wurden statt 18.69 pCt., wie für  $C_7H_{10}O_5$  Ca berechnet ist.

Bei der Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit der Säure wurden für die Constante K bei 25° folgende Werthe gefunden.

$\nu$	$\mu_\nu$	100 m	K
74.64	29.94	8.553	0.0107
149.28	41.68	11.90	0.0107
298.56	57.54	16.44	0.0109
597.12	78.48	22.42	0.0109
1194.24	104.90	29.97	0.0107

$$K = 0.0108. \quad \mu_\infty = 350.$$

Die eingehendere Untersuchung dieser Säure ist noch nicht zu Ende geführt worden; es wurde nur ein schön krystallisirendes Anhydrid erhalten vom Schmp. 108—109°. Das ist ein Acetylderivat  $C_9H_{12}O_6$ .

Analyse: Ber. Procente: C 54.00, H 6.00.  
Gef. » » 53.80, » 6.19.

#### Darstellung der Dimethylglutarsäure.

Die Oxysäure wurde in einer zugeschmolzenen Röhre bei 130 bis 135° mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. 1.96) während  $5\frac{1}{2}$  Std. erwärmt. Nach Oeffnen der Röhre zeigte sich kein Druck. Aus dem Gemisch, welches vorläufig mit Wasser verdünnt und durch Kochen mit Phosphor entfärbt war, wurde eine harte Säure extrahirt, welche zur Reinigung mit Benzol gewaschen wurde, und nach mehrfachem Krystallisiren schied sie sich aus Wasser in Form von durchsichtigen prismatischen Krystallen vom Schmp. 138—139° ab. Bei der Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit wurde der Werth  $K = 0.0058$  (nach Auwers ist für fum. Säure  $K = 0.00593$ ) gefunden. Die Mutterlaugen schieden harte undurchsichtige Warzen vom Schmelzpt. 101—107° aus; die nach dem Schmelzen übrig gebliebene Trübung verschwand erst bei 113°. Diese Säure war der Quantität nach das Hauptproduct. Aus ihr wurde auf gewöhnliche Weise das Anhydrid vom Schmp. 93.5—95° erhalten, welches mit Paratoluidin die charakteristische Tolilsäure (Schmp. 178—178.5°) gab; beim Erwärmen mit Wasser gab es die mal. Dimethylglutarsäure vom Schmp. 126 bis 128°. Die Constante  $K = 0.0052$  (Mittelwerth aus früheren Angaben = 0.0054). Die Mutterlaugen, welche bei der Krystallisation des Anhydrids erhalten wurden, schieden aus der Wasserlösung eine Säure vom Schmp. 144.5—145° ab. Da diese Temperatur um 4° höher ist als die Schmelztemperatur der fum. Säure von Auwers, so erschien es mir möglich, dass meine Beobachtung einen zufälligen Charakter trüge; aber eine Reihe von neuen Umkrystallisationen gab die const. Schmelztemperatur 145—145.5°.

In einem anderen Versuche wurde die Dimethylglutarsäure durch Kochen des Esters der Oxydimethylglutarsäure mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. 1.96) erhalten. Es wurde auch eine krystallinische Säure gewonnen, aus welcher bei vielfachen Krystallisationen aus Wasser glänzende Nadeln vom Schmp. 143.5—145° auszuscheiden gelungen ist.

Worauf der Unterschied der Schmelztemperaturen meiner Säure und der Säure von Auwers beruht, werden die weiteren Untersuchungen zeigen.

Jedenfalls bleibt es ausser Zweifel, dass nach der von mir beschriebenen Methode auf directem Wege keine maleinoide Dimethylglutarsäure erhalten wird, während sie gemäss den Speculationen von Prof. K. Auwers erhalten werden sollte.

Nach alledem muss die überwiegende Bildung der mal. Säure nach der Methode von Prof. Zelinsky wahrscheinlich der Anziehungskraft, welche zwei Cyangruppen auf einander ausüben, zugeschrieben werden.

Kiew, 10. December 1895.

**684. E. E. Slosson: Ueber die Einwirkung von unterbromiger und unterchloriger Säure auf Säureanilide.**

[Vorläufige Mittheilung a. d. Kent Chemical Laboratory, University of Chicago.]

(Eingegangen am 27. December.)

Die Acylbromamide,  $\text{RCO NHBr}$ , erfahren bekanntlich unter dem Einfluss von wässrigen Alkalilösungen<sup>1)</sup> oder von alkoholischem Natriummethylat<sup>2)</sup> eine Umlagerung unter Bildung zuerst von Isocyanaten<sup>1)</sup>,  $\text{RN}:\text{CO}$ , oder von Bromformamiden,  $\text{BrCONHR}$ , welche dann weiter auf etwa vorhandene Substanzen einwirken. Zum besseren Verständniss der Bedingungen, welche diese Umlagerung möglich machen, erschien es wünschenswerth, das Verhalten der für analog mit obigen Amidon gehaltenen Acylhalogenalkylamide,  $\text{RCO N(Hal)R}$ , gegenüber alkalischen Lösungen und anderen umlagernden Reagentien genauer zu verfolgen, um zu bestimmen, ob unter keiner der eingehaltenen Bedingungen und auch nicht wenigstens in geringer Menge der entsprechende Austausch von R gegen Halogen bewirkt werden könne. Zur Untersuchung dieser Frage, welche ich auf Veranlassung und unter der Leitung des Hr. Dr. Stieglitz aufgenommen habe, brachte ich zuerst Derivate der Säureanilide in Anwendung. Hier möchte ich über die Darstellung dieser Körper und vorläufig über ihr Verhalten berichten.

<sup>1)</sup> Hofmann, diese Berichte 15, 408; Hoogewerff und van Dorp, diese Berichte 20, Ref. 470.

<sup>2)</sup> Lengfeld und Stieglitz, Amer. Chem. Journ. 15, 215, 504.