

111. Wilhelm Kerp: Ueber substituirte Amin-säuren und Imide der asymmetrischen Dimethylbernsteinsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 12. März.)

In der letzten Abhandlung, welche Auwers über seine interessanten Untersuchungen in der Gruppe der Bernstein- und Glutar-Säuren veröffentlicht hat¹⁾, beschreibt derselbe auch die asymmetrische Dimethylbernsteinsäure und einige substituirte Aminsäuren und Imide derselben. Ich habe vor etwa 8 Jahren gleichfalls Gelegenheit gehabt, mich mit dem Studium dieser Substanzen zu beschäftigen. Die dabei gewonnenen Resultate sind jedoch nur in meiner Dissertation²⁾ kurz zusammen gestellt, aber anderweitig nicht veröffentlicht worden. Eine Vergleichung meiner Resultate mit denen von Auwers ergab nun die auffällige Verschiedenheit, dass die Schmelzpunkte der einzelnen Anilsäuren von demselben ohne Ausnahme um etwa 20° höher gefunden worden sind, als ich sie bei diesen Substanzen beobachtet habe, während unsere Angaben über die Schmelzpunkte der einzelnen Anile durchaus mit einander übereinstimmen. Ich habe mich daher für verpflichtet gehalten, meine früheren Beobachtungen einer Prüfung zu unterziehen, um so mehr, als vor Kurzem der von mir für die Anilsäure angegebene Schmelzpunkt 167—168° von Bredt und Rübel³⁾ bestätigt worden ist.

Die zu meinen jetzigen Versuchen verwandte asymmetrische Dimethylbernsteinsäure wurde daher nach den Angaben von Auwers zweimal aus stark schwefelsaurer Lösung mit Wasserdampf übergetrieben, und die aus den fractionirt aufgefangenen Destillaten gewonnene Säure vier Mal aus Wasser umkrystallisirt. Sie wurde so in ausgezeichnet ausgebildeten, glänzenden, durchsichtigen Krystallen erhalten, welche in Uebereinstimmung mit Auwers glatt bei 140 bis 141° schmolzen. Das aus der Säure durch Erhitzen und Rectification unter gewöhnlichem Druck dargestellte Anhydrid ging vom ersten bis zum letzten Tropfen bei 225.5—226° über. Auwers fand den Siedepunkt unter 741 mm Druck bei 224° und unter 22 mm bei 117°, den Schmelzpunkt bei 29°. Ich habe früher angegeben: Siedepunkt unter gewöhnlichem Druck 226°, unter 12 mm Druck 105°, Schmelzpunkt 26—28° und Erstarrungspunkt 25.5°. Das Anhydrid ist gegen Hitze ungemein beständig; es destillirt, wie ich seiner Zeit fand, unter dem Druck einer vorgelegten Quecksilbersäule von 400 mm unzersetzt bei 262°. Die asymmetrische Dimethylbernsteinsäure spaltet beim Er-

¹⁾ Ann. d. Chem. 292, 184.

²⁾ Bonn 1890, S. 5—21.

³⁾ Rübel, die Condensation des Acetons mit Alkalien, Inaug.-Diss., Bonn 1896, S. 35.

hitzen nicht, wie die gewöhnliche Bernsteinsäure, neben Wasser Kohlendioxyd ab.

Die Anilsäure und ihre Homologen habe ich früher so dargestellt, dass zu einer ätherischen Lösung des Anhydrids die äquimolekulare Menge der betreffenden Base gleichfalls in ätherischer Lösung hinzu gefügt wurde, während Auwers als Lösungsmittel Benzol verwendet hat. Für die jetzigen vergleichenden Versuche wurden die Anil-, die *o*- und *p*-Tolil-Säure unter Verwendung beider Lösungsmittel dargestellt. Hierbei zeigte es sich, dass beim Vermischen der benzolischen Lösungen von Anhydrid und Base die Säuren sofort als dichte weisse Niederschläge ausfallen, und das Ganze alsbald zu einer Gallerte erstarrt, welche, abgesaugt und auf Thontellern getrocknet, ein Magma von glänzenden weissen Schuppen bildet. Dagegen vergeht nach dem Vermischen der ätherischen Lösungen erst eine mehr oder minder lange Zeit, ehe die Säuren entstehen; die Lösung bleibt eine Zeit lang klar, und dann beginnen die Säuren zu krystallisiren. Diese sind, wie die früheren Analysen beweisen, sofort rein und wurden daher nicht mehr umkrystallisirt, sondern direct zur Bestimmung der Schmelzpunkte verwandt. Die Bestimmung wurde so ausgeführt, dass man bis etwa 20° unter den Schmelzpunkt schnell erhitzte, dann die Lampe entfernte, so lange noch das Thermometer stieg, und nun mit kleiner Flamme bis zum Schmelzen erwärmte.

In der That wurden nun an den neuerdings aus Aether erhaltenen Präparaten bei der geschilderten Art des Erhitzens die früher beobachteten Schmelzpunkte wenigstens sehr angenähert wieder gefunden. Die aus Benzol gewonnenen Säuren, in der gleichen Weise erhitzt, schmelzen ebenfalls etwa 20° tiefer, als Auwers angiebt, wenn auch immer einige Grade höher, als die Säuren aus Aether. Jedenfalls bestätigte sich aber die anfangs gehegte Vermuthung nicht, dass durch die Verwendung der verschiedenen Lösungsmittel die beiden denkbaren Isomeren der Anilsäuren entstanden seien. Es zeigte sich vielmehr, dass das Schmelzen dieser Substanzen durchaus von der Art des Erhitzens, der Menge der Substanz, der Weite des Schmelzröhrchens abhängig ist, dass man an ihnen einen niedrigsten und einen höchsten und innerhalb dieses Intervalles fast jeden beliebigen Schmelzpunkt beobachten kann. Hiernach ist es nicht mehr auffallend, wenn von Auwers der Schmelzpunkt, z. B. der Anilsäure zu 189° bzw. 190 bis 191°, von Béhal¹⁾ zu 185° und von mir zu 167—168° angegeben worden ist. Dieses Verhalten findet vielmehr seine einfache Erklärung darin, dass die Anilsäuren unter Wasserabspaltung schmelzen und hierbei in ihre Anhydride, die Anile, übergehen. Die Anilsäuren der asymmetrischen Dimethylbernsteinsäure sind daher nur neue Beispiele

¹⁾ Compt. rend. 121, 216, 466.

dafür, dass uns die gebräuchliche, an sich wenig exacte Methode der Schmelzpunktbestimmung im Stich lässt oder doch zu besonderer Vorsicht zwingt, wenn es sich um Substanzen handelt, welche beim Schmelzen Wasser abspalten. Hierauf hat auch Bredt¹⁾ bei Gelegenheit seiner Untersuchung der Camphoron- und Trimethylbernstein-Säure besonders nachdrücklich hingewiesen, und Graebe²⁾ hat vor Kurzem nochmals festgestellt, dass man das Schmelzen der Phtalsäure bei jeder beliebigen, zwischen 180—200° liegenden Temperatur bewirken kann.

Im Folgenden sind die Eigenschaften der einzelnen Anilsäuren und der Anile kurz zusammengestellt:

Anilsäure. a) aus Aether. Die ätherische Lösung bleibt etwa 5 Minuten klar; dann krystallisiren weiche, silberweisse Blättchen von prachtvолlem Glanz, welche, mit Aether gewaschen und im Exsiccator getrocknet, bei 169° (früher 167—168°) bei langsamem und bei sehr schnellem Erhitzen bei 185—186° schmelzen. (Auwers 189 bezw. 190—191°).

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{15}NO_3$.

Procente: C 65.16, H 6.79, N 6.33.

Gef. » » 65.03, » 6.99, » 6.76.

b) aus Benzol. Die Säure fällt sofort als weisser Niederschlag aus, welcher nach dem Trocknen auf Thon aus glänzenden Schüppchen besteht. Diese schmelzen bei 176—177° bezw. 185—186°. Béhal³⁾ giebt ebenfalls 185° als Schmelzpunkt der Anilsäure an; den von Auwers gefundenen 189 bezw. 190—191° habe ich niemals beobachten können. Aus schwach verdünntem Alkohol krystallisirt die Säure beim Abkühlen in den gleichen glänzenden Blättchen, wie aus Aether, aus stärker verdünntem Alkohol in den von Auwers beschriebenen flachen Nadeln. Meistentheils wird eine gemischte Krystallisation erhalten.

Bredt und Rübel⁴⁾ haben kürzlich die asymmetrische Dimethylbernsteinsäure durch Oxydation des Isophorons, $C_9H_{14}O$ ⁵⁾ erhalten. Die aus diesem Präparat in ätherischer Lösung gewonnene Anilsäure schmolz nach ihrer Beobachtung — meiner früheren Angabe entsprechend — bei 167—168°. Wie ich in einer demnächst erscheinenden Abhandlung in den Annalen zeigen werde, haben Hr. Dr. Müller und ich die *as*-Dimethylbernsteinsäure gleichfalls aus Isophoron erhalten und den Schmelzpunkt der daraus dargestellten Anilsäure bei 169° bezw. 185° beobachtet.

o-Tolilsäure. Diese Säure ist von Auwers nicht beschrieben worden. Aus Benzol fällt sie sofort als weisser Niederschlag, der,

¹⁾ Ann. d. Chem. 292, 118.

²⁾ Diese Berichte 29, 2802.

³⁾ loc. cit.

⁴⁾ l. c.

⁵⁾ Ann. d. Chem. 290, 123.

auf Thon getrocknet, wie die Anilsäure aus kleinen, glänzenden Schuppen besteht und bei 146—147° bezw. 154—155° schmilzt. Aus absolutem Alkohol krystallisirt die Säure in den gleichen Tafeln, wie das aus Aether erhaltene Präparat. Die ätherische Lösung von *α*-Dimethylbernsteinsäureanhydrid und *α*-Toluidin bleibt mehrere Stunden klar. Allmählich krystallisirt die neue Säure in ausgezeichneten, durchsichtigen, sechskantigen, flachen Tafeln, welche bis zu $\frac{1}{2}$ cm lang und breit werden und grösstentheils mit einer Kante zusammen gewachsen sind. Diese Tafeln schmelzen bei 143 bis 143.5° (früher 142—143°) bezw. 154—155°. Aus absolutem Alkohol kommt die Säure in den vorbeschriebenen Tafeln heraus; verdünnter Alkohol eignet sich nicht zum Umkrystallisiren, da die Substanz beim Erwärmen damit Toluidin abspaltet, wie am Geruch deutlich zu erkennen ist.

Analyse der ursprünglichen, aus Aether erhaltenen Substanz. Berechnet für $C_{13}H_{17}NO_3$.

Procente: C 66.38, H 7.23, N 5.96.

Gef. » » 66.36, » 7.41, » 5.88.

p-Tolilsäure. Die Säure entsteht sowohl in ätherischer, wie in Benzollösung sofort und gleicht in ihrem Aussehen durchaus der Anilsäure. Das Präparat aus Aether schmilzt bei 161—162° (früher 160—161°) bezw. 181°, das aus Benzol bei 167—168° bezw. 181°.

Auwers giebt die Schmelzpunkte 180 bezw. 185° an. Allein ich habe wie bei der Anilsäure niemals diesen hohen Schmelzpunkt erreichen können. Aus absolutem Alkohol krystallisiren beide Präparate in langen, glänzenden Nadeln, bei welchen die Schmelzpunkte 168 bis 169° bezw. 181° beobachtet worden sind. Die ursprüngliche, aus Aether erhaltene Substanz ist früher analysirt worden:

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{17}NO_3$.

Procente: C 66.38, H 7.23, N 5.96.

Gef. » » 66.60, » 7.46, » 5.97.

Innerhalb der angegebenen Grenzen sind bei diesen drei Anilsäuren die verschiedensten Schmelztemperaturen gefunden worden; so bei der Anilsäure besonders zwischen 178—184°, bei der *o*-Tolilsäure zwischen 148—151° und bei der *p*-Säure zwischen 176—178°, je nach der Schnelligkeit des Erhitzens und der angewandten Menge Substanz.

Ausser diesen Säuren hat Auwers noch die *β*-Naphhtilsäure als seidenglänzende Nadeln aus verdünntem Alkohol mit dem Schmelzpunkt 181° beschrieben. Ich habe früher sowohl die *α*- wie die *β*-Naphhtilsäure dargestellt, diese Säuren jetzt aber nicht wieder bereitet, so dass ich mich mit einer kurzen Wiedergabe meiner früheren Mittheilungen begnüge.

Die *α*-Naphhtilsäure krystallisirte gleich der *o*-Tolilsäure aus Aether allmählich in weissen, zu Büscheln vereinigten Nadeln, welche

sich am Licht röthlich färbten und langsam erhitzt bei 154—155° schmolzen.

Die β -Naphthilsäure wurde wegen der Schwerlöslichkeit des β -Naphthylamins in Aether in Chloroformlösung dargestellt und fiel sofort als voluminöser, glänzend-weisser Niederschlag, welcher sich ebenfalls beim Liegen am Licht röthlich färbte und sich bei 156 bis 157° (Auwers 181°) verflüssigte, aus. Die Analysen lieferten bei beiden Präparaten genügend stimmende Zahlen.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{17}NO_3$.

Procente: C 70.85, H 6.27, N 5.17.

Gef. » » 71.08, 71.01, • 6.46, 6.38, » 5.11, 5.08.

Die den Anilsäuren entsprechenden substituirten Imide der asymmetrischen Dimethylbernsteinsäure hat Auwers durch Erhitzen der Anilsäuren über ihren Schmelzpunkt dargestellt und durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt. Ich verfuhr zur Bereitung dieser Substanzen so, dass ich die Anilsäure mit dem 4- bis 5-fachen der berechneten Menge Acetylchlorid bis zum Aufhören der Salzsäure-Entwicklung auf dem Wasserbad erwärmt, aus der erhaltenen Lösung das überschüssige Acetylchlorid im Vacuum abdestillirt und den festen Rückstand aus absolutem Alkohol umkrystallisirt habe. Da sich die Angaben von Auwers über die Eigenschaften dieser Substanzen vollkommen mit meinen Beobachtungen decken, so wiederhole ich nur ganz kurz meine früheren Angaben:

Anil. Kleine prismatische Nadeln vom Schmelzpunkt 85 bis 86° (Auwers 84—86°).

o-Tolil. Hinterblieb nach dem Abdestilliren des Acetylchlorids als zäher Syrup, ging unter 12 mm Druck constant bei 108° über und erstarrte in der zugeschmolzenen Vorlage allmählich zu einer weissen, krystallinischen Masse vom Schmelzpunkt 58—59°.

p-Tolil. Lange, durchsichtige, glänzende Nadeln, welche bei 112—113° (Auwers 112—113°) schmelzen.

α -Naphtil. Lange, weisse, zu Büscheln vereinigte Nadeln. Schmelzpunkt 135—136°.

β -Naphtil. Kurze, glänzende, zu Büscheln vereinigte Nadeln. Schmelzpunkt 149—150°. Auwers fand denselben bei 147—148°.

Göttingen, im Februar 1897.