

Gegen Wasser und wässrige Mineralsäuren sehr beständig, wird die Bisnitrosoverbindung durch Alkali in völlig analoger Weise gespalten, wie bei ihrem Homologen beschrieben. Spaltung mit Natriumäthylat in alkoholischer Lösung führte zu dem auch auf diesem Wege nicht krystallisirt erhaltenen Oximidopimelinsäureester, durch dessen Verseifung oder direct durch Einwirkung von wässrigem resp. alkoholischem Alkali auf die Bisnitrosoverbindung  $\alpha$ -Oximidopimelinsäure in guter Ausbeute erhalten wurde. Sie erwies sich als völlig identisch mit der durch Aethylnitrit und Natriumalkoholat aus dem Ketonester direct erhaltenen Säure.

0.1707 g Sbst.: 0.2780 g CO<sub>2</sub>, 0.0913 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>N. Ber. C 44.44, H 5.82.

Gef. » 44.42, » 5.94.

### 87. W. Dieckmann und A. Groeneveld:

Ueber Nitrosirungsproducte und Constitution des durch  
Condensation von  $\beta$ -Methyladipinsäureester entstehenden  
Methyl- $\beta$ -ketomethylencarbonsäureesters.

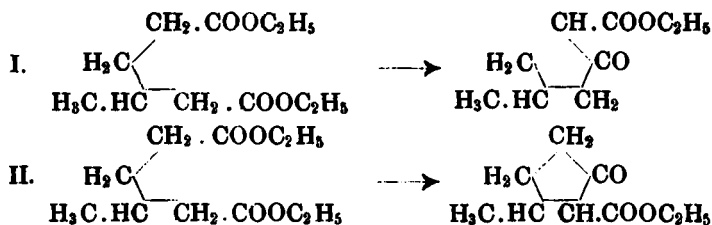
[Mitth. aus dem chem. Laborat. der K. Akad. der Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 12. Februar.)

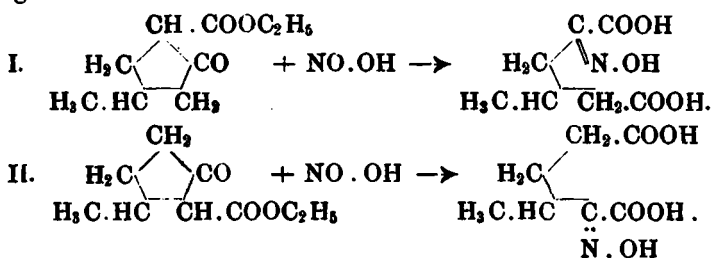
Wie bereits an anderer Stelle<sup>1)</sup> kurz erwähnt, hat der Eine von uns die von ihm am Adipinsäureester und Pimelinsäureester aufgefundenen intramolekulare Condensation zu cyclischen  $\beta$ -Ketoncarbonsäureestern auf den Ester der nach Semmler durch Oxydation von Pulegon leicht zugänglichen  $\beta$ -Methyladipinsäure übertragen und so den Methyl- $\beta$ -ketopentamethylencarbonsäureester erhalten. Bei dem Studium der aus demselben erhaltenen Derivate war es erwünscht, Einblick in die Constitution dieses Ketoncarbonsäureesters zu gewinnen. Während nämlich die intramolekulare Condensation von Adipinsäureester und Pimelinsäureester zu cyclischen  $\beta$ -Ketoncarbonsäureestern führt, deren Constitution schon durch ihre Bildungsweise eindeutig bestimmt ist, können bei der intramolekularen Condensation des  $\beta$ -Methyladipinsäureesters zwei isomere cyclische  $\beta$ -Ketoncarbonsäureester entstehen, je nachdem bei der Condensation das in  $\beta$ - oder  $\gamma$ -Stellung zum Methyl stehende Carbonyl zur Ringschliessung und

<sup>1)</sup> Dieckmann, diese Berichte 30, 1453.

Bildung der Ketongruppe herangezogen wird, wie das aus den folgenden Formeln ersichtlich ist:



Weder durch Ketonspaltung noch durch Säurespaltung war die Entscheidung zwischen beiden Formeln möglich, da aus beiden Isomeren die gleichen Producte ( $\beta$ -Methylketopentamethylen und  $\beta$ -Methyladipinsäure) entstehen. Ein Mittel zu dieser Entscheidung bot sich jedoch in der Spaltung mit salpetriger Säure. Bei dieser Spaltung mussten die isomeren Methyl- $\beta$ -ketopentamethylencarbonsäureester zu verschiedenen  $\alpha$ -Oximido- $\beta$ -methyladipinsäuren führen, die sich durch die relative Stellung der Oximido- und Methyl-Gruppe unterschieden, wie aus folgenden Formeln ersichtlich ist:



Jede dieser stellungsisomeren  $\alpha$ -Oximido- $\beta$ -methyladipinsäuren sollte dann weiter nach Analogie mit dem Verhalten schon bekannter  $\alpha$ -Oximidocarbonsäuren über die entsprechenden Halbnitrile in Methylglutarsäure überführbar sein, und zwar musste die Oximidosäure der Formel I  $\beta$ -Methylglutarsäure, die der Formel II  $\alpha$ -Methylglutarsäure liefern.

Rückschliessend war dann in dem der Spaltung unterworfenen Ketoncarbonsäureester durch die Bildung von  $\beta$ -Methylglutarsäure ein Ketonester der Constitution I, durch die Bildung von  $\alpha$ -Methylglutarsäure ein Ketonester der Constitution II nachgewiesen.

Diese Reactionsfolge war nun in der That in ganz analoger Weise durchführbar, wie in der vorstehenden Mittheilung für  $\beta$ -Ketopentamethylen- und  $\beta$ -Keto-hexamethylen-Carbonsäureester beschrieben ist. Bei Ausführung dieser Reactionen unter Benutzung des V. Meyer'schen Nitrosirungsverfahrens war der Eine von uns <sup>1)</sup> schon vor längerer

<sup>1)</sup> Dieckmann, Habilitationsschrift (München 1898).

Zeit zu einer Methylglutarsäure gelangt, deren Schmelzpunkt ( $83^{\circ}$ ) auf das Vorliegen von  $\beta$ -Methylglutarsäure hinwies. Wir haben nun durch weitere Versuche mit Sicherheit festgestellt, dass der durch Condensation von  $\beta$ -Methyladipinsäureester erhaltene Methyl- $\beta$ -ketopentamethylencarbonsäureester vorwiegend den Ester der Constitution I enthält, dass in ihm aber neben diesem auch der isomere Ester — wenn auch in untergeordneter Menge — vorhanden ist.

Alle Versuche, das Mengenverhältniss der beiden Isomeren genau zu ermitteln, scheiterten daran, dass einerseits die Spaltung durch Nitrosirung nicht völlig glatt durchführbar war und andererseits eine genaue Trennung und quantitative Bestimmung der isomeren Methylglutarsäuren nicht erreicht wurde.

Unsere auf möglichst glatte Durchführung der Nitrosirung hienzienden Versuche führten zur Auffindung des Bisnitrosomethyl- $\beta$ -ketopentamethylencarbonsäureesters, dessen auf ganz analoge Weise erhaltene Homologen in der vorhergehenden Mittheilung beschrieben sind.

Bessere Resultate als nach der V. Meyer'schen und Hantzsch'schen Nitrosirungsmethode wurden durch Verwendung von Aethylnitrit und Natriumäthylat erzielt. Die so als Hauptproduct in einer Ausbeute von etwa 55 pCt. der Theorie erhaltene  $\alpha$ -Oximido- $\beta$ -methyladipinsäure lieferte eine Methylglutarsäure, die durch ihren Schmelzpunkt und durch Condensation ihres Esters mit Oxalsäureester zu 4-Methyl-1.2-diketopentamethylen-3.5-dicarbonsäureester als  $\beta$ -Methylglutarsäure identificirt wurde.

Im Hinblick auf den ausserordentlich glatten Verlauf dieser Oxal-ester-Condensation — bei der, wie früher<sup>1)</sup> gezeigt worden ist,  $\alpha$ -Methylglutarsäureester kein krystallisirendes Condensationsproduct liefert — lag in ihr nun auch ein Mittel vor, in dem ohne weitere Reinigung erhaltenen Methylglutarsäureester den Gehalt an  $\beta$ -Methylglutarsäureester wenigstens annähernd zu bestimmen.

Diese Bestimmung, die freilich von der Voraussetzung ausgeht, dass die isomeren Methyl- $\beta$ -ketopentamethylencarbonsäureester bei der Nitrosirung auch quantitativ gleiches Verhalten zeigen, führte zu dem Schluss, dass der durch Condensation des  $\beta$ -Methyladipinsäureesters erhaltene  $\beta$ -Ketoncarbonsäureester seiner Hauptmenge nach aus dem  $\beta$ -Methylglutarsäure liefernden Ketoncarbonsäureester der Formel I besteht. Für das so nur indirect nachgewiesene Vorhandensein des isomeren Ketoncarbonsäureesters der Constitution II konnte ein weiterer Anhalt auf folgendem Wege erbracht werden.

Wäre der durch Condensation des  $\beta$ -Methyladipinsäureesters erhaltene Ketoncarbonsäureester einheitlich, so müsste wie bei dem

<sup>1)</sup> Dieckmann, diese Berichte 32, 1932.

zweifelloos einheitlichen  $\beta$ -Ketopentamethylencarbonsäureester der durch Einwirkung von Aethylnitrit und Natriumäthylat aus dem Ketonester direct erhaltene Oximidoester identisch mit dem durch Spaltung der Bisnitrosoverbindung entstehenden sein. Nun zeigte sich aber, dass der durch Spaltung der Bisnitrosoverbindung (mit Natriumäthylat) erhaltene Oximidoester einen um mehrere Grade höheren Schmelzpunkt besass, als der direct erhaltene. Da im Hinblick auf die völlige Identität der auf verschiedenen Wegen gewonnenen  $\alpha$ -Oximido adipinsäureester die Annahme von Stereoisomerie ausgeschlossen erscheint, so muss unserem Dafürhalten nach die Schmelzpunktsdifferenz der auf verschiedenen Wegen dargestellten  $\alpha$ -Oximido- $\beta$ -methyladipinsäureester auf verschiedenen Reinheitsgrad zurückgeführt werden. Nun entsteht die den Oximidoester von höherem Schmelzpunkt liefernde Bisnitrosoverbindung aus dem Ketoncarbonsäureester in einer Ausbeute von nur etwa 30 pCt. der Theorie, während der Rest des Ketoncarbonsäureesters der Spaltung in  $\alpha$ -Oximido- $\beta$ -methyladipinsäureester und weiterer Zersetzung anheimfällt. Unter diesen Verhältnissen ist wohl die Annahme berechtigt, dass vorwiegend oder ausschliesslich das den Hauptbestandtheil des Ketoncarbonsäureesters bildende Isomere I in Form der Bisnitrosoverbindung zur Abscheidung gelangt, während das in geringerer Menge vorhandene Isomere — wenn auch an sich zweifelloos zur Bildung einer Bisnitrosoverbindung befähigt — gleichzeitig mit der Hauptmenge des Ersteren zum grössten Theil oder ganz weiterer Spaltung anheimfällt oder in Form der Bisnitrosoverbindung in der Mutterlauge gelöst bleibt. Nach dieser Annahme findet also durch Vermittlung der Bisnitrosoverbindung eine Auslese zwischen den isomeren Ketoncarbonsäureestern statt, und der durch Vermittlung der Bisnitrosoverbindung erhaltene höher schmelzende Oximido- $\beta$ -methyladipinsäureester wäre aufzufassen als Oximidoester I von völliger Einheitlichkeit oder doch von grösserer Reinheit als der direct erhaltene, bei dessen Darstellung eine Auslese zwischen den Isomeren nicht oder doch nicht in gleichem Maasse anzunehmen ist. Da beide Oximidoester bei der Verseifung im Wesentlichen die Oximidosäure der Constitution I liefern, so wird die Schmelzpunktsdifferenz offenbar nur durch geringe Beimengung des isomeren Esters bedingt, dessen Abtrennung durch Umkrystallisiren nur in Folge der ungünstigen Löslichkeitsverhältnisse nicht ausführbar ist.

Die auffallende Thatsache, dass auch die aus Methyl- $\beta$ -ketopentamethylencarbonsäureester verschiedener Darstellungen erhaltenen Oximido- $\beta$ -methyladipinsäureester stets unter sich gleichen Schmelzpunkt zeigten, wenn nur zu ihrer Darstellung der gleiche Weg eingeschlagen wurde, ist wohl so zu deuten, dass bei der Condensation des  $\beta$ -Methyladipinsäureesters zum  $\beta$ -Ketoncarbonsäureester die

beiden möglichen Isomeren immer in fast constantem Mengenverhältniss entstehen.

Das Resultat unserer Untersuchung lässt sich demnach kurz dahin zusammenfassen, dass in dem durch Condensation des  $\beta$ -Methyladipinsäureesters gebildeten Methyl- $\beta$ -ketopentamethylencarbonsäureester ein Gemisch beider theoretisch möglichen Isomeren vorliegt, dessen Hauptmenge das der Formel I entsprechende Isomere bildet. Ist damit zugleich erwiesen, dass auch die aus dem Ketonester erhaltenen Derivate nicht völlig einheitlich sind, so scheint doch der Schluss berechtigt, dass die aus ihnen durch wiederholtes Umkrystallisiren erhaltenen Producte — sofern nicht die Löslichkeitsverhältnisse allzu ungünstig sind — einheitliche Abkömmlinge des Ketoncarbonsäureesters der Formel I darstellen. Das gilt — wie besonders nachgewiesen wurde — speciell für die durch Umkrystallisiren des Nitrosirungsproductes erhaltene  $\alpha$ -Oximido- $\beta$ -methyladipinsäure und die aus demselben durch Reduction erhaltenen Producte, über die demnächst berichtet werden soll.

Der für die Condensation des  $\beta$ -Methyladipinsäureesters festgestellte Reactionsverlauf lässt vermuthen — so weit Analogieschlüsse zulässig sind —, dass auch bei ähnlichen unsymmetrischen Dicarbonsäureestern, z. B. dem von Einhorn<sup>1)</sup> zwecks Synthese des Menthons condensirten  $\beta$ -Methylpimelinsäureester, die Ringschliesung in beiden theoretisch möglichen Richtungen eintritt.

### Experimentelles.

$\alpha$ -Oximido- $\beta$ -methyladipinsäureester aus Methyl- $\beta$ -ketopentamethylencarbonsäureester.

In Analogie mit dem von Hantzsch und Wohlbrück<sup>2)</sup> beim Propionylpropionsäureester angewandten Nitrosirungsverfahren wurde die Spaltung des Methyl- $\beta$ -ketopentamethylencarbonsäureesters<sup>3)</sup> durch salpetrige Säure zunächst in folgender Weise ausgeführt: In die mit der berechneten Menge Natriumäthylat versetzte, absolut alkoholische Lösung des  $\beta$ -Ketoncarbonsäureesters wurde unter Kühlung gasförmige salpetrige Säure (aus arseniger Säure und Salpetersäure  $s = 1.35$ ) bis

<sup>1)</sup> Chem.-Ztg. 1897, 534.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 20, 1320.

<sup>3)</sup> Der zur Untersuchung angewandte Methyl- $\beta$ -ketopentamethylencarbonsäureester, durch Condensation von  $\beta$ -Methyladipinsäureester durch Natrium gewonnen, ist wie seine Analogen ein farbloses Oel (Sdp. 12mm, 112—113°) von schwachem, Acetessigester-ähnlichem Geruch. Es soll über ihn im Zusammenhang mit den anderen cyclischen  $\beta$ -Ketoncarbonsäureestern an anderer Stelle ausführlich berichtet werden.

zum Eintritt neutraler oder schwach saurer Reaction eingeführt. Der beim Abdunsten des Alkohols auf dem Wasserbade oder besser im Exsiccator hinterbleibende, bräunliche Rückstand schied beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure ein Oel ab, das nach dem Waschen seiner ätherischen Lösung mit Soda und Abdunsten des Aethers grösstentheils erstarrte. Nach Entfernung anhaftenden Oels durch Aufstreichen auf Thon und Umkrystallisiren aus leicht flüchtigem Ligroin zeigte der in einer Ausbeute von 25—30 pCt. der Theorie erhaltene  $\alpha$ -Oximido- $\beta$ -methyladipinsäureester den Schmp. 59—60°, der sich bei wiederholtem Umkrystallisiren aus dem gleichen Lösungsmittel nicht änderte und auch constant blieb, als der Oximidoester aus seiner, zur Entfernung eventuell anhaftender, den Schmelzpunkt herabdrückender, neutraler Beimengungen mit Aether mehrfach ausgeschüttelten, alkalischen Lösung wieder abgeschieden wurde.

In besserer Ausbeute, etwa 50 pCt. der Theorie, wurde das gleiche Product erhalten, als der  $\beta$ -Ketoncarbonsäureester in der beim  $\beta$ -Ketonpentamethylencarbonsäureester beschriebenen Weise <sup>1)</sup> mit Aethylnitrit und Natriumäthylat behandelt wurde <sup>2)</sup>.

0.1953 g Sbst.: 0.8860 g CO<sub>2</sub>, 0.1400 g H<sub>2</sub>O. — 0.2456 g Sbst.: 13.5 ccm N (20°, 719 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>O<sub>5</sub>N. Ber. C 53.88, H 7.75, N 5.71.

Gef. » 53.90, » 7.96, » 5.94.

Der  $\alpha$ -Oximido- $\beta$ -methyladipinsäureester ist sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Ligroin, sehr schwer in

<sup>1)</sup> Siehe vorhergehende Mittheilung.

<sup>2)</sup> Dieses Nitrosirungsverfahren mit Aethylnitrit und Natriumalkoholat erwies sich auch bei den Monoalkylacetessigestern als ausserordentlich zweckmässig. Dabei lieferte:

Methylacetessigsäureäthylester den schon mehrfach beschriebenen  $\alpha$ -Oximidopropionsäureäthylester vom Schmp. 93—94° in einer Ausbeute von etwa 75 pCt. der Theorie.

0.1511 g Sbst.: 15 ccm N (12.5°, 710 mm).

C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. N 10.69. Gef. N 10.97.

Aethylacetessigsäureäthylester den nach anderen Methoden nicht krystallisirt erhaltenen  $\alpha$ -Oximidobuttersäureäthylester (CH<sub>3</sub>.CH<sub>2</sub>.C(:N.OH).COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) in einer Ausbeute von etwa 60 pCt. der Theorie. Farblose, prismatische Krystalle vom Schmp. 62—63°, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, weniger leicht in Ligroin, schwer in Wasser. Wird aus seiner Lösung in verdünntem Alkali durch Kohlensäure abgeschieden. Völliges Analogon des  $\alpha$ -Oximidopropionsäureesters.

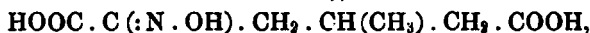
0.1115 g Sbst.: 10.2 ccm N (16°, 719 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. N 9.66. Gef. N 9.92.

Benzylacetessigsäureäthylester in etwa 60-procentiger Ausbeute den noch nicht beschriebenen  $\alpha$ -Oximidohydrozimmtsäureäthylester (Phenylbrenztraubensäureäthylester-oxim) (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH<sub>2</sub>.C(:N.OH).COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>),

Wasser. Er löst sich in verdünnten Alkalien farblos auf und wird beim Stehen dieser Lösung, aus der er anfangs durch Kohlensäure wieder abscheidbar ist, verseift.

$\alpha$ -Oximido- $\beta$ -methyladipinsäure (Methyl-4-Hexanoxim-2-disäure),



wurde aus der durch Verseifung des beschriebenen Oximidosäureesters durch Alkali entstehenden Rohsäure durch Umkrystallisiren aus warmem Wasser (von etwa 60°) in kleinen, farblosen Krystallen erhalten, die bei 162—163° unter Gasentwicklung schmelzen und ihren Schmelzpunkt bei weiterem Umkrystallisiren aus Wasser nicht ändern. Die gleiche Säure wurde in einer Ausbeute von etwa 50 pCt. der Theorie erhalten, als das durch Einwirkung von Aethylnitrit und Natriumalkoholat auf den  $\beta$ -Ketoncarbonsäureester resultirende Reaktionsgemisch in der oben beim  $\beta$ -Ketopentamethylencarbonsäureester beschriebenen Weise direct verseift wurde.

Leicht löslich in Alkohol, löst sich die  $\alpha$ -Oximido- $\beta$ -methyladipinsäure schwer in Aether, Benzol und kaltem Wasser. Von 60° warmem Wasser braucht die Säure etwa 15 Theile zur Lösung, ist demnach beträchtlich schwerer löslich als  $\alpha$ -Oximido-Adipinsäure und -Pimelinsäure, denen sie im übrigen Verhalten — gelbbraune bis rothbraune Färbung mit Eisenchlorid, Ausbleiben der Liebermann'schen Nitroso-reaction bei Behandlung mit Phenol und concentrirter Schwefelsäure — völlig gleicht.

Aus der Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird sie, ebenso wie die Analogenen, auch nach längerem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur durch Ausfällen mit Eis unverändert wiedergewonnen.

0.2447 g Sbst.: 0.3986 g CO<sub>2</sub>, 0.1290 g H<sub>2</sub>O. — 0.1784 g Sbst.: 11.85 ccm N (13°, 722 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>N. Ber. C 44.44, H 5.82, N 7.41.

Gef. » 44.43, » 5.86, » 7.45.

Titration: 0.2497 g brauchen zur Neutralisation 26.30 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Alkali (ber. 26.42).

der durch Umkrystallisiren aus Ligroin in farblosen, glänzenden Prismen oder Nadeln vom Schmp. 57—58° erhalten wurde. Löslichkeitsverhältnisse und chemisches Verhalten wie beim  $\alpha$ -Oximidobuttersäureester.

0.3115 g Sbst.: 18.2 ccm N (7°, 708 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. N 6.76. Gef. N 6.59.

Auch aus dem Methylmalonsäureäthylester wurde nach gleichem Verfahren in guter Ausbeute  $\alpha$ -Oximidopropionsäureester erhalten.

0.1453 g Sbst.: 14.05 ccm N (16°, 719 mm).

C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. N 10.69. Gef. N 10.65.

Von den qualitativ jenen der  $\alpha$ -Oximidoadipinsäure völlig gleichen Salzen der  $\alpha$ -Oximido- $\beta$ -methyladipinsäure wurden das neutrale und das saure Silbersalz analysirt. Das neutrale Silbersalz fällt bei Zusatz von Silbernitrat zu einer Lösung des neutralen Ammoniumsalzes als flockiger, weisser, ziemlich lichtempfindlicher Niederschlag aus, schwärzt sich beim Kochen mit Wasser und verpufft schon bei etwa  $110^{\circ}$

0.4462 g Sbst. (exsiccator-trocken): 0.2400 g Ag.

$C_7H_9O_5NAg_3$ . Ber. Ag 53.59. Gef. Ag 53.79.

Das bei Zusatz von Silbernitrat zur Lösung der freien Säure als krystallinischer, weisser Niederschlag ausfallende saure Silbersalz ist sehr licht- und wärme-beständig, wird beim Umkrystallisiren aus viel heissem Wasser in silberglänzenden Nadelchen erhalten und kann ohne Zersetzung bei  $110^{\circ}$  getrocknet werden.

0.2425 g Sbst.: 0.0888 g Ag.

$C_7H_{10}O_5NAg$ . Ber. Ag 36.48. Gef. Ag 36.62.

#### Spaltung der $\alpha$ -Oximido- $\beta$ -methyladipinsäure.

Beim Erhitzen auf ihre Schmelztemperatur, beim Kochen mit Wasser und schon bei gelindem Erwärmen mit Essigsäureanhydrid erleidet die  $\alpha$ -Oximido- $\beta$ -methyladipinsäure unter Kohlensäureabspaltung ganz wie die analogen  $\alpha$ -Oximidosäuren Zersetzung, als deren Product ein nicht krystallisirendes, in Aether, Alkohol und Wasser leicht lösliches, dickflüssiges Oel erhalten wurde, das auch bei längerem Stehen im Vacuumexsiccator in starker Winterkälte nicht krystallisirte und im Hinblick auf seine Verseifbarkeit zu  $\beta$ -Methylglutarsäure nach Analogie mit dem Spaltungsproduct der  $\alpha$ -Oximidoadipinsäure zweifellos als Halbnitril der  $\beta$ -Methylglutarsäure aufzufassen ist. Im Einklang mit dieser Auffassung steht der bei der Spaltung der Oximidosäure eintretende Gewichtsverlust, der dem für Abspaltung von je ein Molekül Kohlensäure und Wasser berechneten entspricht.

1.4030 g verloren beim Erhitzen auf  $160-170^{\circ}$  0.4360 g an Gewicht = 31.08 pCt., während sich für Abspaltung von  $1CO_2 + 1H_2O$  32.80 pCt., für Abspaltung von nur  $1CO_2$  23.28 pCt. Gewichtsverlust berechnet.

Ebenso wie das Halbnitril der Glutarsäure ist auch das vorliegende beim Kochen mit Wasser ausserordentlich beständig; selbst nach mehrstündigem Kochen war Bildung von saurem Ammoniumsalz der  $\beta$ -Methylglutarsäure nicht eingetreten.

Die durch etwa einstündiges Kochen mit überschüssiger Natronlauge bewirkte Verseifung führte zu einer Säure, die schon nach einmaligem Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff-Chloroform-Gemisch den Schmp.  $85-86^{\circ}$  zeigte und bei der Analyse auf Methylglutarsäure stimmende Zahlen ergab:



0.2775 g Subst.: 0.5000 g CO<sub>2</sub>, 0.1731 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 49.31, H 6.85.

Gef. » 49.14, » 6.93.

Liess schon der Schmelzpunkt keinen Zweifel darüber, dass in dieser Säure  $\beta$ -Methylglutarsäure vorlag —  $\alpha$ -Methylglutarsäure schmilzt bei 76° —, so war es im Hinblick auf den aus der Constitution dieser Säure zu ziehenden Rückschluss auf die Constitution des Ketoncarbonsäureesters erwünscht, die Säure noch auf andere Weise mit Sicherheit als  $\beta$ -Methylglutarsäure zu identificiren. Es geschah dies durch Condensation ihres Esters mit Oxalester unter Einwirkung von Natriumäthylat nach der früher beschriebenen Methode<sup>1)</sup>, wobei in der That das der  $\beta$ -Methylglutarsäure zukommende Condensationsproduct, der 4-Methyl-1,2-diketopentamethylen-3,5-dicarbon säureester vom Schmp. 108°, glatt erhalten wurde, während, wie früher gezeigt worden ist,  $\alpha$ -Methylglutarsäureester mit Oxalester kein krystallisirendes Condensationsproduct liefert. Die Analyse ergab auf Methyl-diketopentamethylendicarbon säureester stimmende Zahlen:

0.2259 g Subst.: 0.4649 g CO<sub>2</sub>, 0.1253 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 56.25, H 6.25.

Gef. » 56.13, » 6.16.

Um womöglich Einblick in das Mengenverhältniss zu erhalten, in welchem die isomeren Ketoncarbonsäureester in dem durch Condensation des  $\beta$ -Methyladipinsäureesters erhaltenen Gemisch enthalten sind, wurde ein Versuch folgendermaassen durchgeführt:

8 g Methyl- $\beta$ -ketopentamethylencarbon säureester lieferten — in der oben beschriebenen Weise mit Aethylnitrit und Natriumäthylat behandelt und dann verseift — 7 g rohe Säure, aus der durch einmaliges Umkrystallisiren aus Wasser 5 g noch nicht völlig reiner krystallisirter Oximidosäure gewonnen wurden. Diese krystallisirte Säure und ebenso die Mutterlauge wurden nun jede für sich durch Kochen mit Wasser zerlegt, durch Natronlauge verseift und die durch nachfolgendes Eindampfen erhaltenen rohen Natriumsalze direct mit Alkohol und Schwefelsäure esterificirt. Bei der Condensation der so erhaltenen Ester mit Oxalester ergab der aus der krystallisirten  $\alpha$ -Oximidosäure gewonnene Ester gute Ausbeute an krystallisirendem Methyl-diketopentamethylendicarbon säureester, neben geringen Mengen nicht krystallisirbarer Producte, bestand also im Wesentlichen aus  $\beta$ -Methylglutarsäureester. Im Gegensatz dazu ergab der auf gleichem Wege aus der Mutterlauge der Oximidosäure erhaltene Ester bei der Condensation mit Oxalester nur eine geringe Menge des krystallisirten Productes, neben vorwiegendem, nicht krystallisirbarem Product, enthielt somit ebenfalls etwas  $\beta$ -Methyl-

<sup>1)</sup> Dieckmann, diese Berichte 32, 1932.

glutarsäureester, dem aber andere Ester (neben  $\alpha$ -Methylglutarsäureester vielleicht auch etwas durch Säurespaltung des  $\beta$ -Ketoncarbonesters entstandener  $\beta$ -Methyladipinsäureester) beigemischt waren. Wenn nun auch durch diesen Versuch ein zahlenmässiger Beleg für das Mengenverhältniss der Isomeren nicht erbracht werden konnte, so ist doch durch ihn mit noch grösserer Sicherheit als durch die Isolirung von  $\beta$ -Methylglutarsäure aus den Spaltungsproducten das Ueberwiegen des Ketonesters der Formel I nachgewiesen.

#### Bisnitroso-methyl- $\beta$ -ketopentamethylencarbonsäure-Aethylester und -Methylester.

Die durch Einwirkung von Aethylnitrit und Acetylchlorid auf den Methyl- $\beta$ -ketopentamethylencarbonsäureester in einer Ausbeute von etwa 30 pCt. der Theorie erhaltene Bisnitrosoverbindung ist in allen Eigenschaften ein völliges Analogon der oben beschriebenen Bisnitroso- $\beta$ -ketoncarbonsäureester. Farblose, primatische Krystalle oder Nadeln, die nach vorübergehender Grünfärbung bei  $94^{\circ}$  unter Gasentwicklung und Zersetzung schmelzen und in Aether, Alkohol und Benzol schwer, leichter in Chloroform (in allen diesen Lösungsmitteln merklich leichter als der Bisnitroso- $\beta$ -ketopentamethylencarbonsäureester) löslich sind.

0.2050 g Sbst.: 0.4063 g  $\text{CO}_2$ , 0.1161 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1772 g Sbst.: 11.4 ccm N ( $12^{\circ}$ , 702 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_8\text{N}_2$ . Ber. C 54.27, H 6.53, N 7.04.  
Gef. » 54.05, » 6.29, » 7.05.

Der ebenso aus dem Methylester des  $\beta$ -Ketoncarbonsäureesters erhaltene Bisnitroso-methyl- $\beta$ -ketopentamethylencarbonsäuremethylester zeigt gleiche Eigenschaften wie die Bisnitrosoverbindung des Aethylesters. Farblose, prismatische Krystalle, bei etwa  $94^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzend und in allen Lösungsmitteln schwerer löslich als das Bisnitrosoderivat des Aethylesters.

0.2256 g Sbst.: 15.55 ccm N ( $13.5^{\circ}$ , 719 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_8\text{N}_2$ . Ber. N 7.57. Gef. N 7.68.

#### Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Nitrobenzollösung.

- |    |  |                   |
|----|--|-------------------|
| 1. | 0.1525 g Bisnitrosokörper in 27.897 g Nitrobenzol. | Depression 0.100. |
| 2. | 0.2120 » » » 30.850 » » »                          | » 0.120.          |
| 3. | 0.3343 » » » 32.060 » » »                          | » 0.195.          |

Constante 70.70.

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_8\text{N}_2$ . Ber. 370. Gef. 387, 405, 388.

Beide Bisnitroso-methyl- $\beta$ -ketopentamethylencarbonsäureester zeigen die Liebermann'sche Nitrosoreaction in charakteristischer

Weise. In wässrigen Alkalien und Säuren unlöslich, werden sie von Ersteren langsam unter Spaltung gelöst, von Letzteren und selbst von concentrirter Salzsäure sogar beim Erhitzen nicht angegriffen.

Spaltungen des Bisnitroso-methyl- $\beta$ -ketopentamethylen-carbonsäureäthylesters durch Alkalien und Salzsäure.

Die schon durch wässriges Alkali allmählich bewirkte Spaltung tritt wie bei den Analogenen durch alkoholisches Alkali und Alkohol momentan ein. Der bei der Spaltung mit Natriumäthylat resultirende  $\alpha$ -Oximido- $\beta$ -methyladipinsäureäthylester wurde durch Umkrystallisiren aus Ligroin in farblosen, langen Nadeln erhalten und schmolz auch bei wiederholtem Umkrystallisiren constant bei 64—65°, also 5° höher als der direct aus dem Ketoncarbonester durch Einwirkung von Aethylnitrit und Natriumäthylat erhaltene Oximidoester, mit dem er im übrigen Verhalten und in der Zusammensetzung völlig übereinstimmt. (Ueber die Deutung der Schmelzpunktdifferenz s. theoret. Theil.)

0.1237 g Sbst.: 6.3 ccm N (7°, 724 mm).

$C_{11}H_{19}O_5N$ . Ber. N 5.71. Gef. N 5.38.

Bei Verseifung dieses Esters, ebenso wie bei der Spaltung der Bisnitrosoverbindung mit alkoholischem Kali wurde eine Säure erhalten, die sich nach dem Umkrystallisiren in allen Eigenschaften, speciell auch im Schmp. (162—163°) mit der aus dem niedriger schmelzenden Ester erhaltenen  $\alpha$ -Oximido- $\beta$ -methyladipinsäure,



identisch erwies.

0.1008 g Sbst.: 8 ccm N (11°, 720 mm).

$C_7H_{11}O_5N$ . Ber. N 7.40. Gef. N 7.52.

Die Spaltung mit alkoholischer Salzsäure verlief (wohl in Folge der grösseren Löslichkeit der Bisnitrosoverbindung) etwas schneller und glatter als die des Bisnitrosoketopentamethylen-carbonsäureesters und lieferte, neben einem neutralen, chlorhaltigen Oel, in welchem wahrscheinlich gechlorter Ketoncarbonester vorliegt, und nicht krystallisirenden, sodalöslichen Antheilen, durch seine Löslichkeit in Alkali sowie Unlöslichkeit in Sodalösung leicht abscheidbaren  $\alpha$ -Oximido- $\beta$ -methyladipinsäureester, der nach dem Umkrystallisiren aus Ligroin den gleichen Schmp. (64—65°) zeigte, wie der durch Spaltung der Bisnitrosoverbindung mit Natriumäthylat erhaltene.

0.1613 g Sbst.: 8.5 ccm N (10°, 715 mm).

$C_{11}H_{19}O_5N$ . Ber. N 5.71. Gef. N 5.93.