

Das Salz gleicht dem Hydrobromid in Krystallform, Löslichkeit und Geschmack. Im Capillarrohr rasch erhitzt zersetzt es sich nach vorheriger Gelbfärbung gegen 210° (215° korr.).

Um das freie Aminomethylglucosid zu gewinnen, haben wir die methylalkoholische Lösung des Hydrobromids mit Silberoxyd geschüttelt, aus dem Filtrat das ziemlich reichlich gelöste Silber durch Schwefelwasserstoff gefällt und das Filtrat zum Sirup verdampft. Dieser löst sich leicht in Methylalkohol und auf Zusatz von Äther fällt ein flockiger Niederschlag aus.

Hydrolyse des Amino-methylglucosids.

Da starke Säuren sekundäre Zersetzungen veranlassen, so haben wir die Hydrolyse mit *n*-Salzsäure durchgeführt. Das Hydrochlorid wird mit der zehnfachen Menge *n*-Salzsäure im geschlossenen Gefäß 2 Stdn. auf 100° erhitzt, und die ganz schwach gelb gefärbte Lösung im Vakuum-Exsiccator über Schwefelsäure und Natronkalk verdunstet. Der zurückbleibende Sirup wird beim Verreiben mit Äthylalkohol fest. Dieses Produkt zeigt alle Eigenschaften eines salzsauren Amino-Zuckers. Es reduziert in der Wärme sehr stark die Fehlingsche Lösung und bräunt sich rasch beim Erhitzen mit Alkalien. In beiden Fällen wird Ammoniak entbunden. Das Salz ist aber sicher verschieden von dem salzsauren Glucosamin, denn es löst sich in Wasser und starker Salzsäure viel leichter. Außerdem wird es beim Erwärmen mit starker Salzsäure auf dem Wasserbade ähnlich den gewöhnlichen Zuckern ziemlich rasch zersetzt, wobei die Lösung sich erst gelb und später tief dunkel färbt. Unter denselben Bedingungen ist das salzsaure Glucosamin beständig. Endlich scheint es beim Erhitzen mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat in wäßriger Lösung kein Phenylglucosazon, sondern ein anderes, schwerer krystallisierendes Osazon zu geben.

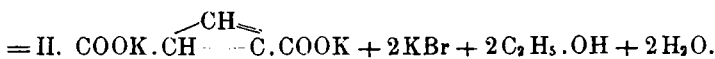
17. Franz Feist: Ringsynthese der Pyromellitsäure.

(Eingegangen am 2. Januar 1911.)

Vielfache Beobachtungen zeigen, daß die Doppelbindung in den Verbindungen der Glutaconsäure-Reihe kein starkes Additionsvermögen besitzt, daß Säuren und Ester dieser Reihe oft z. B. nur schwierig Brom addieren, und daß die gesättigten Bromadditionsprodukte wieder große Neigung zur Lückenbildung aufweisen.

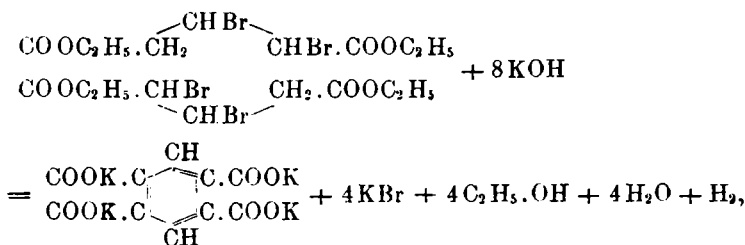
Im α, β -Dibrom glutarsäureester (Formel I), der durch Einwirkung unverdünnten Broms auf Glutaconsäureester erhalten wird,

sind dementsprechend die beiden Bromatome nicht glatt substituierbar, vor allem nicht durch Amidogruppen, so daß Diamidodicarbonsäuren (bezw. Ester) auf diesem Wege nicht erhältlich sind. Mit Ammoniak (in alkoholischer oder ätherischer Lösung), mit Natriumamid oder mit Phthalimidkalium werden stets ungesättigte Produkte erzeugt. Auch der Ersatz des Broms durch Hydroxylgruppen gelang bei diesem Ester nicht¹⁾. — Die Einwirkung wäßrigen Kalis lieferte, neben viel öligen sauren Produkten, etwa 5% des Ausgangsmaterials an einer hochschmelzenden bromfreien Säure, in welcher ich anfangs die lange gesuchte Trimethenyl-dicarbonsäure (Formel II) erhalten zu haben glaubte, welche folgendem Schema entsprechend abgeleitet werden konnte:



Diese Säure wäre das nächstniedere Homologe der Methyltrimethenyldicarbonsäure, welche ich²⁾ vor 17 Jahren aus Bromisodihydracetsäureester mittels konzentrierten Kalihydrats erhalten und eingehend studiert hatte.

Die Reaktion zwischen Dibromglutarsäureester und Kali war aber anders verlaufen: die erzielte Säure entpuppte sich als Pyromellitsäure, entstanden in folgender Weise:



d. h. die ursprünglich zu erwartende Dihydro-pyromellitsäure war unter den obwaltenden Versuchsbedingungen durch das konzentrierte Alkali zur Pyromellitsäure oxydiert. Die Pyromellitsäure war bisher nur durch Abbau der Mellitsäure³⁾, durch Oxydation von Duroil⁴⁾ und durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Holzkohle⁵⁾ erhalten worden. Somit liegt in der neuen Bildungsweise

¹⁾ Kiliani erhielt aus α, β -Dibrom-glutarsäure beim Kochen mit Calciumcarbonat die α, β -Dioxy-glutarsäure in mäßiger Ausbeute (B. 18, 2517 [1885], 38, 3625 [1905]).

²⁾ F. Feist, B. 26, 749, 757 [1893].

³⁾ Baeyer, A. Suppl. 7, 37.

⁴⁾ Jacobsen, B. 17, 2517 [1884].

⁵⁾ Verneuil, C. r. 132, 1342.

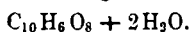
zum ersten Mal eine Synthese derselben aus einem aliphatischen Stoffe vor.

Experimentelles.

α, β -Dibrom-glutarsäureester wird dargestellt, indem man zu 20 Gewichtsteilen Glutaconsäureester 30 Gewichtsteile Brom langsam, unter sorgfältiger Kühlung mit Eiswasser, zutropfen und das Gemenge einen Tag am Licht stehen läßt. Der Bromüberschuß wird durch Vakuumdestillation entfernt und das farblose, zurückbleibende Öl unter geringem Druck fraktioniert. Siedetemperatur $162-164^{\circ}$ bei 12 mm. Ausbeute 80—85% der Theorie.

Pyromellitsäure. Übergießt man diesen Ester (10 g) mit einer Lösung von Kalihydrat (9 g) in der zehnfachen Menge absoluten Alkohols, so färbt sich das Gemisch sofort prachtvoll rot, und unter beträchtlicher Wärmeentwicklung scheidet sich alsbald ein farbloses Kaliumsalz mit dem gesamten Bromkalium (im ganzen 11 g) ab¹⁾. Das abgesaugte, mit Alkohol gewaschene Kaliumsalz wird in sehr wenig Wasser gelöst, die Lösung einmal ausgeäthert, dann mit konzentrierter Salzsäure angesäuert und 18-mal mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther hinterläßt einen braunen, nach eintägigem Verweilen im Exsiccator zum großen Teil krystallisierenden Sirup. Man rührt die Masse mit wenig Äther an, saugt ab und wäscht mit Äther, der eine geringe Menge der Substanz aufnimmt. Die Robsäure wird zuerst aus wenig Wasser umgelöst, dann nochmals aus Äther, dem ein wenig Methylalkohol zugesetzt ist. Die Ausbeute beträgt etwa 1 g aus 20 g Dibromester, entsprechend 13—14% der theoretischen Ausbeute. Die Säure ist rein, wenn sie Soda-Permanganat nur bei langem Stehen entfärbt. Sie schmilzt dann bei 242.5° unter plötzlichem Aufschäumen, da sie Krystallwasser enthält.

Beim Trocknen auf $110-120^{\circ}$ verloren an Gewicht: 0.1320 g Sbst.: 0.0166 g. — 0.1376 g Sbst.: 0.0178 g. — 0.2293 g Sbst.: 0.0285 g. — 0.1467 g Sbst.: 0.0183 g. — 0.1978 g Sbst.: 0.0245 g.



Ber. $2H_2O$ 12.41. Gef. $2H_2O$ 12.57, 12.93, 12.43, 12.49, 12.38.

¹⁾ Die alkoholische Mutterlauge des Kaliumsalzes wird auf dem Wasserbad eingedampft, der Rückstand in wenig Wasser gelöst, zweimal ausgeäthert und mit konzentrierter Salzsäure versetzt. Äther nimmt ein braunes Öl daraus auf, welches in wenig Alkohol mit roter, im durchfallenden Licht grüner Farbe löslich ist. Auf Wasserzusatz wird die Flüssigkeit grasgrün; Natronlauge färbt sie rot, Säurezusatz zerstört die Färbung. Es gelang nicht, krystallisierte Produkte (bezw. Salze) aus diesem Säuregemisch, worin vermutlich Dioxyglutarsäure neben ungesättigten Verbindungen enthalten ist, zu isolieren.

Die entwässerte Säure schmilzt bei 275°.

0.1198 g Sbst.: 0.2054 g CO₂, 0.0262 g H₂O. — 0.1733 g Sbst.: 0.3007 g CO₂, 0.0490 g H₂O. — 0.1154 g Sbst.: 0.1951 g CO₂, 0.0283 g H₂O.

C₁₀H₆O₈. Ber. C 47.24, H 2.36,
Gef. » 46.76, 47.32, 46.10, » 2.43, 3.14, 2.72.

0.3540 g Sbst. in 21.84 g Aceton gaben 0.093° Siedepunktserhöhung.
Mol.-Gew. Ber. 254. Gef. 291.

Die Säure ist leicht löslich in heißem Wasser, in reinem Zustand nicht gerade leicht löslich in kaltem Wasser. Die konzentrierte wäßrige Lösung gibt mit Chlorcalcium einen weißen, in heißem Wasser schwer löslichen Niederschlag; mit Bleiacetat entsteht eine dicke, weiße, in Essigsäure unlösliche Fällung. Auf Silbernitrat-Zusatz bleibt die wäßrige Lösung der Säure klar, erst beim Reiben mit dem Glasstab scheidet sich weißes, in warmem Wasser unlösliches Salz ab, löslich in Ammoniak, fällbar durch Essigsäure.

Zur Neutralisation verbrauchen 0.1153 g wasserfreie Säure 17.97 ccm $\frac{1}{10}$ -NaOH. Ber. C₁₀H₆O₄ (4-basisch): 18.16 ccm.

Die Säure erweist sich auch, abgesehen von ihrem Verhalten gegen Permanganat, als gesättigt, indem sie beim Erhitzen mit überschüssigem Brom im Rohr auf 100° (6 Stunden) kein Brom addiert und unverändert (Schmp. 245°) wiedergewonnen wird.

Der Tetramethylester, durch Erhitzen des Silbersalzes mit überschüssigem Jodmethyl (6 Stunden im Rohr) auf 100° erhalten, krystallisiert aus Methylalkohol in glänzenden Blättchen vom Schmp. 141.5°.

0.1282 g Sbst.: 0.2541 g CO₂, 0.0552 g H₂O.
C₁₄H₁₄O₈. Ber. C 54.19, H 4.51.
Gef. » 54.06, » 4.81.

0.1534 g Sbst. in 16.75 g Äther gaben 0.052° Siedepunktserhöhung.
Mol.-Gew. Ber. 310. Gef. 369.

Bei vorsichtigem Erhitzen der Säure sublimieren kleine glänzende Nadelchen (des Anhydrids), unlöslich in kalter Sodalösung, unlöslich auch in Ligroin, Äther und Chloroform, leicht löslich in Aceton und Essigester, beständig gegen Permanganat.

Kiel, Chem. Institut d. Universität.