

Durch kochende alkohol. Lauge wurde das Oxim glatt in das 3,5-Di-phenyl-isoxazol verwandelt. In kalter Lauge wurde es allmählich verändert, doch ist dieser Prozeß noch nicht genau untersucht worden.

Marburg, Chemisches Institut.

### 203. R. Malachowski: Stereochemie der Glutaconsäuren (I. Mitteil.).

(Eingegangen am 6. April 1929.)

Es ist bis jetzt nur eine einzige, bei 138° schmelzende Glutaconsäure bekannt, während nach den üblichen stereochemischen Begriffen zwei *cis-trans*-isomere Formen I und II existieren sollten. Die Auffindung



der fehlenden Form ist schon deshalb wichtig, weil dadurch erst eine Grundlage für die Konfigurations-Bestimmung beider Isomeren gewonnen wird; doch ist dieser Fall von ganz besonderem Interesse, da an die Nicht-existenz einer zweiten Glutaconsäure weitgehende theoretische Spekulationen angeknüpft sind, die anomale Bindungs-Verhältnisse in der Glutaconsäure-Gruppe zur Voraussetzung haben.

Auf eine ausführliche Darstellung der von Thorpe aufgestellten Hypothese kann hier verzichtet werden, da sie bereits in den Abhandlungen von Thorpe, Verkade und Feist gegeben ist<sup>1)</sup>. In letzter Zeit hat Y. Urushibara<sup>2)</sup> dieses Thema behandelt und gegen die Thorpesche Auffassung Stellung genommen.

Es darf also nicht wundernehmen, daß zahlreiche Versuche angestellt wurden, um auf verschiedenen Wegen zu einer isomeren Glutaconsäure zu gelangen; es seien die Arbeiten von Buchner<sup>3)</sup>, Perkin und Tattersall<sup>4)</sup>, Feist<sup>5)</sup>, Bland und Thorpe<sup>6)</sup>, und Verkade<sup>7)</sup> zitiert. Da in allen untersuchten Fällen stets mit der schon bekannten Säure identische Produkte entstanden, so zweifelte man nicht mehr, daß dies die allein existenzfähige Form ist, und damit war ein wichtiger Stützpunkt für die erwähnten Vorstellungen gesichert.

Die unlängst in Gemeinschaft mit Frl. M. Giedroyc, Frl. Z. Jerzmanowska und Hrn. M. Maslowski<sup>8)</sup> gemachten Erfahrungen über die Wechselbeziehungen der stereoisomeren Aconitsäuren veranlaßten mich zu einer erneuten Prüfung dieser Frage. Es zeigte sich, daß man doch eine zweite Glutaconsäure isolieren kann. Ihre Darstellungsweise ist prinzipiell dieselbe wie die der *cis*-Aconitsäure, es wird also das Glutaconsäure-anhydrid durch kaltes Wasser zersetzt; nach der erfolgten Hydrolyse muß aber die entstandene neue Säure so rasch wie möglich dem Lösungsmittel entzogen werden, da sie in wäßriger Lösung äußerst unbeständig

<sup>1)</sup> N. Bland und J. F. Thorpe, Journ. chem. Soc. London **101**, 871 [1912]; F. Feist, A. **428**, 25 [1922]; P. E. Verkade, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **41**, 208 [1921].

<sup>2)</sup> Bull. chem. Soc. Japan **3**, 205 [1928].

<sup>3)</sup> B. **27**, 881 [1894].

<sup>4)</sup> Journ. chem. Soc. London **87**, 361 [1905].

<sup>5)</sup> A. **370**, 54 [1909].

<sup>6)</sup> Journ. chem. Soc. London **101**, 856 [1912].

<sup>7)</sup> a. a. O.

<sup>8)</sup> B. **61**, 2521, 2525 [1928].

ist. In festem Zustand ist die Verbindung wochenlang haltbar, ebenso in ätherischer Lösung, hingegen tritt beim Schmelzen und in wäßriger Lösung die Umlagerung in die gewöhnliche Glutaconsäure schnell ein. Die Schmelzpunkte und Löslichkeiten beider Säuren sind auffallend ähnlich, die Krystallformen aber vollständig verschieden.

Nach ihrer Entstehungsweise ist die neue Säure als *cis*-Modifikation (I) aufzufassen, in vollem Einklang damit steht ihr Verhalten gegen Essigsäure-anhydrid, wodurch schon bei 40° nahezu quantitative Rückbildung des Anhydrids erfolgt im Gegensatz zur gewöhnlichen Säure, die unter gleichen Umständen nur spurenweise anhydriert wird. Der letzteren kommt offenbar die Konstitution einer *trans*-Propen- $\alpha, \gamma$ -dicarbonsäure (II) zu, sie wird weiter unten als *trans*-Glutaconsäure bezeichnet.

Es war von Interesse, die Dissoziationskonstanten beider Säuren zu vergleichen. Bei 0° wurde gefunden für die *cis*-Säure:  $k^0 = 1.43 \times 10^{-4}$ , für die *trans*-Säure:  $k^0 = 1.74 \times 10^{-4}$ , die *trans*-Form ist also besser leitend. Der Unterschied zwischen den Konstanten ist zu gering, als daß an eine quantitative, in theoretischer Hinsicht vielversprechende Untersuchung des Umlagerungsprozesses gedacht werden konnte, zudem ist die Bereitung selbst bescheidener Mengen der *cis*-Säure recht mühselig. Immerhin ist es möglich, sich an Hand der Leitfähigkeits-Messungen ein gewisses Bild von der Umlagerungs-Geschwindigkeit zu verschaffen. Für eine  $1/64$ -molare Lösung, die genau bei 0° aufbewahrt wurde, ergaben sich folgende Werte:

Zeit in Tagen .....	0	1	3	5	7
$\mu_v^0$ = molare Leitfähigkeit					
bei 0° .....	21.85	22.14	22.55	22.97	23.29
Umlagerungsgrad .....	0%	15%	36%	59%	74% $\pm 2$

Die *trans*-Säure behielt unter den gleichen Bedingungen bis am Ende den Anfangswert  $\mu_v^0 = 23.79 \pm 0.02$ , so daß ein merkbares Gleichgewicht nicht vorhanden war. Beim Stehen bei Zimmer-Temperatur (15–20°) wurde für die *cis*-Säure nach 16 Std.  $\mu_v^0 = 22.61$  gefunden (Anfangswert 21.84), was etwa 40% der gebildeten *trans*-Säure entspricht. Eine Kontroll-Lösung von 59.7% *cis*-Säure und 40.3% *trans*-Säure ( $v = 64$ ) ergab genau denselben Wert: 22.61 (ber. 22.63).

Nach der Aconitsäure ist nunmehr in der Glutaconsäure ein zweiter Fall aufgefunden worden, bei welchem es sich um das Auftreten durch Unbeständigkeit in wäßriger Lösung ausgezeichneter *cis*-Formen handelt. Zweifellos werden sich die Beispiele dafür noch vermehren lassen, insbesondere erscheint es mir wahrscheinlich, daß die von Feist und Pomme<sup>9)</sup> untersuchten, schwer anhydrierbaren  $\alpha$ -Methyl-glutaconsäuren, Schmp. 118° und 146°, in Wirklichkeit nicht *cis-trans*-isomere, sondern desmotrope *trans*-Formen sind; die zugehörigen *cis*-Modifikationen wären also noch unbekannt. Auf jeden Fall muß die von Thorpe und von Verkade vertretene Auffassung der stereochemischen Verhältnisse in der Glutaconsäure-Gruppe endgültig abgelehnt werden, da sie den Tatsachen nicht mehr Rechnung trägt. Der Ausspruch von Feist, daß „bei den Glutaconsäuren genau wie bei der Fumar- und Maleinsäure geometrische (*cis-trans*-) Isomerie besteht“, bestätigt sich vollkommen. Ein Unterschied zwischen beiden Gruppen tritt erst hervor, wenn man die Dynamik des Umlagerungs-Prozesses

<sup>9)</sup> A. 370, 61 [1909].

ins Auge faßt. Die Neigung der *cis*-Glutaconsäure und der *cis*-Aconitsäure, sich in wäßriger Lösung umzulagern, hängt offenbar mit der Beweglichkeit des  $\alpha$ -ständigen Wasserstoffatoms zusammen; mit anderen Worten es ergibt sich hier die *cis-trans*-Umlagerung als notwendige Folge einer desmotropen Umwandlung. Damit ist aber nichts anderes gesagt, als was in den Gleichgewichtsformeln von Thorpe und Feist zum Ausdruck kommt, nur dürfen sie nicht auf statische Zustände, also zu Konfigurations-Darstellungen, angewandt werden, wohl aber als Symbole für die nicht faßbaren Zwischenformen, die den Übergang zu den stabilen *trans*-Modifikationen vermitteln. Wo ein bewegliches Wasserstoffatom fehlt, so z. B. bei den Maleinsäuren und den  $\alpha$ ,  $\alpha$ -disubstituierten Glutaconsäuren, ist ein solcher Reaktions-Mechanismus nicht mehr möglich, und sind die *cis*-Formen viel stabiler.

### Beschreibung der Versuche.

Darstellung der *cis*-Glutaconsäure.

28 g *trans*-Glutaconsäure wurden nach Bland und Thorpe<sup>10)</sup> mit 42 g Essigsäure-anhydrid 30 Min. gekocht und die tiefrote Flüssigkeit in 4 Portionen bei 5–10 mm destilliert. Das übergehende Hydroxy-anhydrid, einmal aus Benzol krystallisiert, schmolz 87–88°. Ausbeute 11.4 g (47%) an reinem Produkt.

Bei der Hydrolyse des Anhydrids muß die Lösung stark verdünnt sein, da sonst unerwünschte Kondensations-Reaktionen überwiegen, andererseits ist längeres Stehen der wäßrigen Lösung direkt verderblich. Versuche, die Säure mit Äther auszuziehen oder die Hydratation von vornherein mit feuchtem Äther durchzuführen, verliefen negativ.

Folgendes Verfahren hat sich am besten bewährt: 0.5 g Anhydrid wird im Laufe von 2 Stdn. allmählich in 30 ccm Wasser von 10–12° unter Umschütteln eingetragen und nach Zugabe der letzten Portion noch so lange (etwa 40 Min.) stehen gelassen, bis die grüne Eisenchlorid-Reaktion des Anhydrids nicht mehr eintritt. Man entfärbt mit Knochenkohle, filtriert und stellt in einer weiten, flachen Krystallisierschale in den Vakuum-Exsiccator, der sofort auf 2–3 mm evakuiert wird. Bald erstarrt die schnell verdampfende Lösung zu einem Gemisch von Eis und fester Säure, die nach einigen Stunden, falls für kräftige Trocknung gesorgt war, als ein weißes, äußerst feinverteiltes Krystallpulver zurückbleibt, welches sich leicht sammeln läßt. Die Verarbeitung von 20 Portionen ergab 9 g (78%) rohe, bei 117–124° schmelzende Säure, die durch Einengen der ätherischen Lösung rein gewonnen wird.

0.2460 g Sbst.: 0.4176 g CO<sub>2</sub>, 0.1035 g H<sub>2</sub>O. — 0.2033 g Sbst. verbrauchten 31.30 ccm  $n_{10}$ -NaOH.

C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub> (zweibas.). Ber. C 46.16, H 4.62, Äquiv.-Gew. 65.0.  
Gef. „ 46.30, „ 4.68, „ „ 64.9.

### Physikalische Eigenschaften.

Nach 3-maligem Umkrystallisieren aus Äther schmolz die *cis*-Glutaconsäure konstant bei 136–136.5° (korr.) zu einer klaren Flüssigkeit, also nur um 2° tiefer als die *trans*-Säure; ein äquimolekulares Gemisch beider Säuren schmilzt bei 111–114°. Die *cis*-Säure ist in Wasser, Alkohol und Aceton leicht, in Äther wenig, in Benzol und Chloroform nicht löslich.

<sup>10)</sup> Journ. chem. Soc. London **101**, 856 [1912].

Hrn. Prof. Dr. T. Woyno verdanke ich folgende krystallographische Beschreibung der beiden isomeren Glutaconsäuren (aus Aceton mit Benzol krystallisiert):

„I. Die *cis*-Glutaconsäure bildet kurzsäulige, ein wenig abgeplattete Krystalle mit abgerundeten Ecken, manchmal kokonartig. Die Auslöschungsrichtung  $\beta$  liegt genau in der Längsrichtung, die Ebene der optischen Achsen senkrecht dazu. Das optische Vorzeichen ist unbestimmt.“

„II. Die *trans*-Glutaconsäure krystallisiert in flachen Nadeln mit zugespitzten Enden. Die Auslöschungsrichtung  $\alpha'$  bildet einen Winkel von  $10^\circ$  mit der Längsrichtung. Im konvergenten Lichte beobachtet man den schiefen Austritt der Achsenwinkel-Ebene, wobei nur eine optische Achse am Rande des Gesichtsfeldes sichtbar ist. Die Krystalle sind optisch positiv.“

Die Leitfähigkeits-Messungen sind angesichts der Unbeständigkeit der *cis*-Säure bei  $0^\circ$  ausgeführt worden. Der Wert für die *trans*-Säure ist in guter Übereinstimmung mit den Messungen von Verkade<sup>11)</sup>, der  $k^0 = 1.71 \times 10^{-4}$  gefunden hat.

A. *cis*-Glutaconsäure, Schmp. 136.0—136.5<sup>0</sup> (korr.).

$v$ .....	64	128	256	512	1024
$\mu_v$ .....	21.82	30.06	41.60	56.83	75.83
$k \times 10^4$ .....	1.43	1.41	1.43	1.45	1.44
	$\mu_\infty = 239$	$k^0$ (Mittel) = $1.43 \times 10^{-4}$ .			

B. *trans*-Glutaconsäure, Schmp. 138.0—138.5<sup>0</sup> (korr.).

$v$ .....	64	128	256	512	—
$\mu_v$ .....	23.83	33.11	45.44	61.90	—
$k \times 10^4$ .....	1.73	1.74	1.74	1.77	—
	$\mu_\infty = 239$	$k^0$ (Mittel) = $1.74 \times 10^{-4}$ .			

#### Chemisches Verhalten.

Die Unbeständigkeit der *cis*-Säure ist nicht allgemein an den gelösten Zustand gebunden, denn eine ätherische Auflösung, die einige Wochen gestanden hatte, hinterließ beim Einengen unveränderte *cis*-Säure.  $\text{FeCl}_3$  erzeugt keine Färbung, später tritt ein gelatinöser Niederschlag auf.  $\text{KMnO}_4$ -Lösung wird wie bei der *trans*-Säure sofort entfärbt. Essigsäure-anhydrid wirkt leicht ein, und es entsteht fast quantitativ das Hydroxy-anhydrid.

0.3 g *cis*-Säure wurde mit 0.4 g Essigsäure-anhydrid 2 Stdn. auf  $40^\circ$  erwärmt und die orangegelbe Lösung im Exsiccator abgedunstet. Der erstarrte Rückstand (0.25 g), aus Benzol krystallisiert, lieferte 0.2 g reines Hydroxy-anhydrid. In einem Parallel-Versuch mit der *trans*-Säure war der Rückstand ölig (wohl ein gemischtes Anhydrid) und löste sich in heißem Benzol nicht auf, mit  $\text{FeCl}_3$  waren nur Spuren des Anhydrids nachweisbar.

Durch Schmelzen entsteht aus der *cis*-Glutaconsäure hauptsächlich die *trans*-Säure, neben etwas Anhydrid. Eine kleine Probe der *cis*-Säure wurde im Probierrohr 30 Min. bei  $145$ — $150^\circ$  gehalten. Beim Abkühlen erstarrte die Flüssigkeit sofort. Ein Teil, in Wasser aufgelöst, gab mit  $\text{FeCl}_3$  eine deutliche grüne Färbung, der Rest lieferte beim Umlösen aus Äther die *trans*-Säure vom Schmp.  $133^\circ$ . Mischprobe: a) mit der *trans*-Säure unverändert, b) mit der *cis*-Säure starke Depression.

Warschau, Technische Hochschule.

<sup>11)</sup> Rec. trav. chim. Pays-Bas 41, 219 [1921].