

Die nach 50 Min. noch fortschreitende Jod-Ausscheidung beruht, wie der Blindversuch zeigt, auf der Oxydation der Jodwasserstoffsäure durch Luft-Sauerstoff.

5) Die Zersetzungs-Geschwindigkeit nach Auflösen des  $\text{NO}_3$  in  $n/5$ -Schwefelsäure wurde so gemessen, daß Proben von je 10 ccm nach bestimmten Zeiten mit  $\text{SnCl}_2$ -Lösung versetzt und in  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre mit  $n/50$ -Jodlösung zurücktitriert wurden. Die Resultate zeigt Tabelle 3.

Tabelle 3.

Zeit	ccm $n/50$ -Jod	Zeit	ccm $n/50$ -Jod
0 Min.	3.5	6 Stdn.	1.5
30 „	3.0	23 „	1.0
60 „	2.0	30 „	0.6
2 Stdn.	1.8	47 „	0.3
3 „	1.6	60 „	0.0

6) Bei Auflösen des  $\text{NO}_3$  in Wasser und gleichzeitiger Titration der gebildeten Säure mit  $n/50$ -NaOH und des Oxydationswertes mit Zinnchlorür und  $n/50$ -Jodlösung in je 10 ccm wurden folgende Werte erhalten:

Sofort verbraucht ..... 9.8 ccm  $n/50$ -NaOH, 7.0 ccm  $n/50$ -Jodlösung.  
Nach 17 Stdn. verbraucht .. 10.2 „ „ „ „ 5.0 „ „ „

Wurde das  $\text{NO}_3$  in einer bestimmten Menge  $n/10$ -Natronlauge aufgelöst und durch Rücktitration der  $n/10$ -NaOH mit  $n/10$ - $\text{H}_2\text{SO}_4$  die gebildete Säure-Menge und durch Titration mit  $\text{SnCl}_2$  und  $n/50$ -Jodlösung der Oxydationswert bestimmt, so ergaben sich folgende Werte:

Tabelle 4.

Zeit	gebildete $n/10$ -Säure	verbrauchtes $n/50$ -Jod	Verhältnis 2H:O
0	0.2 ccm $n/10$ -	2.9 ccm	2:5.8
21 Stdn.	0.3 „	2.4 „	3:4.8
47 „	0.4 „	1.9 „	4:3.8
69 „	0.5 „	1.4 „	5:2.8

## 70. K. v. Auwers und O. Ungemach: Zur Zerreißbarkeit der Kohlenstoffkette in Bernsteinsäure-Derivaten.

(Eingegangen am 22. Januar 1935.)

Vor einem Jahr<sup>1)</sup> teilten wir mit, daß in den aromatischen Monamiden und Imiden der Oxy-trimethyl-bernsteinsäure die Kohlenstoffkette auffallend leicht zerrissen wird, wenn man auf diese Substanzen heiße Augen einwirken läßt. So werden z. B. aus der *p*-Tolilsäure und dem *p*-Tolil jener Säure durch alkohol. Alkali schon bei Wasserbad-Temperatur reichliche Mengen des *p*-Toluidids der Isobuttersäure gebildet. Es fragte sich, ob diese Erscheinung allgemein bei hochsubstituierten Bernsteinsäuren auftritt, oder ob Natur und Zahl der Substituenten dabei eine Rolle spielen.

Um dies zu entscheiden, haben wir zunächst entsprechende Derivate der Tri- und Tetramethyl-bernsteinsäure, sowie der *asymm.* Dimethyl-

<sup>1)</sup> B. 67, 249 [1934].

äpfelsäure,  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , auf ihre Beständigkeit gegen Alkalien geprüft. Das Ergebnis war vollkommen einheitlich. Bei keiner der untersuchten Verbindungen war, selbst wenn man sie mit starker Lauge kochte, eine Sprengung der Kette zu beobachten. Die Oxy-trimethyl-bernsteinsäure nimmt daher bis jetzt aus unbekanntem Gründen in dieser Beziehung eine Ausnahme-Stellung ein.

Im einzelnen sei noch folgendes bemerkt: Von der Trimethyl-bernsteinsäure könnte man zwei strukturisomere Reihen von Anilsäuren erwarten. Bei früheren Versuchen<sup>2)</sup> war nichts derartiges beobachtet worden. Die erneuten Versuche verliefen nicht anders, denn sowohl bei der Aufspaltung des Trimethyl-bernsteinsäure-anils durch kalte methylalkohol. Lauge, wie bei der Kondensation des Anhydrids der Trimethyl-bernsteinsäure mit Anilin in kaltem Benzol wurde als einziges isolierbares Reaktionsprodukt die bekannte Anilsäure vom Schmp. 134—135° gewonnen. Analoges wurde für die *p*-Tolilsäure festgestellt.

Von der besonders zur Anhydrid-Bildung neigenden Tetramethyl-bernsteinsäure hatte man früher<sup>3)</sup> nur das Anil, nicht aber die zugehörige Anilsäure erhalten. Man bekommt jedoch diese Verbindung und ebenso die *p*-Tolilsäure, wenn man die betreffenden Anhydroderivate mit Laugen aufspaltet und die erhaltenen Lösungen unter Eis-Kühlung mit Essigsäure ansäuert, oder wenn man zu einer Lösung von Tetramethyl-bernsteinsäure-anhydrid in eiskaltem Benzol vorsichtig Anilin oder *p*-Toluidin gibt. Die Anilsäure schmilzt bei etwa 95°, die *p*-Tolilsäure bei 166—167°.

Die *asymm.* Dimethyl-äpfelsäure scheint wie die Trimethyl-bernsteinsäure und die Oxy-trimethyl-bernsteinsäure unter den üblichen Bedingungen nur eine Reihe von Amid-säuren zu bilden. Wenigstens erhielt man aus dem Anhydrid der Säure und *p*-Toluidin eine einheitliche Säure vom Schmp. 116—117°. Die Aufspaltung des *p*-Tolils zur Säure konnte wegen Mangels an Material noch nicht durchgeführt werden.

Dem Marburger Universitätsbund danken wir verbindlichst für seine Unterstützung.

### Beschreibung der Versuche.

#### Derivate der Trimethyl-bernsteinsäure.

Anilsäure: Man ließ das Anil der Säure einige Zeit mit 20-proz. methylalkohol. Kalilauge stehen, dampfte dann ein, nahm den Rückstand in Wasser auf und versetzte unter Eis-Kühlung tropfenweise mit verd. Essigsäure. Die beiden so erhaltenen Fraktionen waren pulvrige Niederschläge, die beide roh bei 132—133° schmolzen, einmal aus Benzol umkrystallisiert bei 134—135°. Ebenso schmolzen die Proben, die man aus den benzolischen Mutterlaugen durch Petroläther fällte. Es lag also die bereits bekannte Säure vor.

Als man kalte benzolische Lösungen von Trimethyl-bernsteinsäure-anhydrid und Anilin vermischte, blieb die Lösung zunächst klar. Erst nach einiger Zeit schied sich beim Kratzen ein Niederschlag aus, der in Natronlauge aufgenommen und gleichfalls mit verd. Essigsäure fraktioniert gefällt

<sup>2)</sup> Auwers, Oswald u. Thorpe, A. **285**, 234 [1895].

<sup>3)</sup> Auwers u. Gardner, B. **23**, 3623 [1890].

wurde. Die erste, sehr geringe Fraktion schmolz bei 125—130°, die zweite, die Hauptmenge, bei 134—135°, desgleichen die dritte. Der bekannten Säure konnten also höchstens Spuren einer isomeren beigemischt sein. Locquin<sup>4)</sup> gibt für die Anilsäure den Schmelzpunkt 129—130° an.

In Analogie zur Konstitution der Anilsäuren der Oxy-trimethyl-bernsteinsäure und den Feststellungen von Davis<sup>5)</sup> über die Verseifbarkeit aliphatischer Säure-anilide wird der Verbindung die Formel  $\text{COOH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  zukommen.

*p*-Tolilsäure: Das bekannte *p*-Tolil vom Schmp. 117° wurde in derselben Weise aufgespaltet wie das Anil und lieferte dabei ausschließlich die früher aus dem Anhydrid gewonnene Säure. Das Rohprodukt schmolz bei 126°; nach dem Umkrystallisieren aus verd. Methylalkohol lag der Schmelzpunkt bei 127°.

#### Derivate der Tetramethyl-bernsteinsäure.

Anilsäure: Das durch Erhitzen der Säure mit Anilin erhaltene Anil vom Schmp. 88° wurde in der angegebenen Weise durch alkohol. Natronlauge aufgespaltet. Das nach dem Verjagen des Alkohols durch eiskalte Essigsäure gefällte Rohprodukt war bis auf eine Spur in Alkali löslich. Man nahm es in Äther auf, filtrierte und versetzte das Filtrat bis zur Trübung mit Petroläther. Allmählich schieden sich kleine, derbe, gut ausgebildete, glänzende Krystalle aus, die sich in Natronlauge klar auflösten. Bestimmte man den Schmelzpunkt der Substanz in der gewöhnlichen Weise, so fand man ihn bei 91.5—92°, weil beim Anwärmen die Säure sich bereits in ihr Anhydrid verwandelt hatte. Durch Eintauchen in heiße Bäder wurde festgestellt, daß der Schmelzpunkt der unveränderten Säure bei etwa 95° oder etwas höher liegt.

0.0367 g Sbst.: 1.8 ccm N (19.5°, 744 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}$ . Ber. N 5.6. Gef. N 5.6.

Bei der Einwirkung von Anilin auf Tetramethyl-bernsteinsäureanhydrid in Benzol erhielt man, auch wenn gut gekühlt wurde, nie die reine Anilsäure, sondern es war ihr regelmäßig mehr oder weniger Anil beigemischt.

*p*-Tolil: Man erhitze ein Gemisch von Säure und *p*-Toluidin bis zum Schmelzen, erwärme noch einige Zeit auf dem Wasserbade und reinigte das Rohprodukt durch Verreiben mit Salzsäure und Alkohol. Schmp. 91.5°. Leicht löslich in Äther und Benzol, mäßig in Methyl- und Äthylalkohol, schwer in Benzin.

0.0412 g Sbst.: 2.05 ccm N (19°, 744 mm). —  $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}$ . Ber. N 5.7. Gef. N 5.7.

*p*-Tolilsäure: Diese Verbindung wird erhalten, wenn man zu einer Lösung des Anhydrids in trockenem Benzol unter guter Kühlung langsam eine gleiche Lösung von *p*-Toluidin tropfen läßt, den Rückstand nach dem Verdunsten in Natronlauge aufnimmt und die stark gekühlte Lösung mit Essigsäure ansäuert. Vermeidet man beim Arbeiten nicht jede Temperaturerhöhung, so entsteht neben der Säure das *p*-Tolil. Die farblose, gut krystalli-

<sup>4)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences **153**, 285 [1911].

<sup>5)</sup> Journ. chem. Soc. London **95**, 1401 [1909].

sierte Säure schmilzt, wenn man sie in heiße Bäder taucht, scharf bei 116—117°; bei allmählichem Erhitzen geht sie völlig in das Tolil über.

0.0483 g Sbst.: 2.3 ccm N (20°, 748 mm). —  $C_{15}H_{21}O_3N$ . Ber. N 5.3. Gef. N 5.4.

Spaltungsversuche: a) Eine Probe *p*-Tolil wurde 5 Min. mit 33-proz. Natronlauge gekocht. Ein geringer Rückstand, der beim Erkalten verblieb, erwies sich als *p*-Tolil. Die Hauptmenge war in die zugehörige Säure übergegangen. — b) Als die *p*-Tolilsäure  $\frac{1}{4}$  Stde. mit der gleichen Lauge gekocht wurde, blieb sie völlig unverändert.

Versuch zur Darstellung eines Chlorids der Tetramethylbernsteinsäure: Man hatte früher<sup>6)</sup> aus der Säure und Phosphor-pentachlorid statt des Chlorids das Anhydrid der Säure erhalten. In Abänderung dieses Versuches erwärmte man 1 g Säure unter Rückfluß und Feuchtigkeits-Ausschluß mit 3—4 ccm frisch destilliertem Thionylchlorid. Nach etwa 10 Min. war die Salzsäure-Entwicklung beendet und eine klare Lösung entstanden. Nach dem Eindunsten hinterblieb eine feste, chlor-freie Substanz, die wiederum das Anhydrid war.

#### Derivate der *asymm.* Dimethyl-äpfelsäure.

Proben der genannten Säure<sup>7)</sup> und ihrer Lacton-säure<sup>7)</sup> wurden destilliert, worauf man das entstandene Anhydrid in Benzol mit *p*-Toluidin versetzte. Die Flüssigkeit erwärmte sich stark, und nach kurzer Zeit schied sich ein dicker, weißer Niederschlag aus, der bei 162—163° schmolz. Nach 1-maligem Umkrystallisieren aus Wasser oder Essigester lag der Schmelzpunkt konstant bei 166—167°. Anzeichen für die Entstehung einer isomeren Säure wurden nicht beobachtet.

Die *p*-Tolilsäure bildet flache, glänzende Nadeln. Beim Eindampfen ihrer wäßrigen Lösung geht sie in das Tolil über.

0.0397 g Säure: 1.95 ccm N (20°, 750 mm). —  $C_{13}H_{17}O_4N$ . Ber. N 5.6. Gef. N 5.6.

Nach dem Kochen mit starker Natronlauge wurde die Säure unverändert zurückgewonnen.

Das *p*-Tolil, das am bequemsten durch kurzes Erhitzen der Säure gewonnen wird, krystallisiert aus Benzol in feinen, kleinen, glänzenden Nadeln vom Schmp. 134°. Schwer löslich in kaltem Benzol, mäßig in Äther, leicht in Methylalkohol.

Marburg, Chemisches Institut.

<sup>6)</sup> Auwers u. Gardner, a. a. O., S. 3625.

<sup>7)</sup> Für freundliche Überlassung von Präparaten beider Substanzen danken wir Hrn. F. Fichter herzlich.