

# Über den Glutakonsäureester I

von

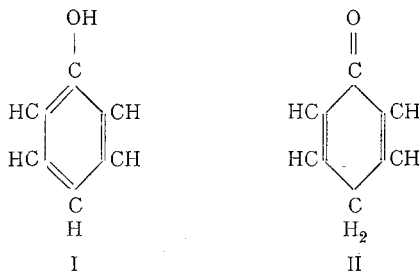
Privatdocent Dr. **Ferdinand Henrich.**

Aus dem chemischen Institute der Universität in Graz.

(Mit 2 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Mai 1899.)

Im Jahre 1884 stellte H. Goldschmidt<sup>1</sup> fest, dass bei der Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf Chinon Nitrosophenol entsteht, welches schon früher aus Phenol und salpetriger Säure erhalten worden war. Seitdem gewöhnte man sich daran, alle Producte der Einwirkung von salpetriger Säure auf Phenole, als Oxime der entsprechenden Chinone, aufzufassen. Untersuchungen der folgenden Jahre brachten durchweg experimentelle Bestätigungen dieser Ansicht, und so wurde die Frage nach der Tautomerie der Phenole aufgeworfen. Während die Phenoläther sich von der tertiären Form I des Phenols

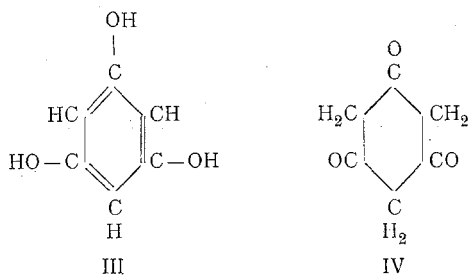


ableiten, muss Nitrosophenol als ein Derivat der secundären Form II angesehen werden.

<sup>1</sup> Berl. Ber., 17, 213.

Von grundlegender Bedeutung für die Erkenntnis des Tautomerieproblems bei Phenolen war die Entdeckung des Bindungswechsels im Phloroglucinmolekül durch A. v. Baeyer<sup>1</sup> im Jahre 1886.

Während man bisher glaubte, dass den Derivaten des Phloroglucins die tertiäre Form III



zu Grunde liegt und im Triäthyläther von Will<sup>2</sup> auch unzweifelhaft ein Derivat derselben besass, konnte das Tryoxim Baeyers nur als ein Abkömmling der secundären Form IV des Phloroglucins aufgefasst werden. Daraus ergab sich die Nothwendigkeit, anzunehmen, dass dem Phloroglucin selbst entweder die tertiäre oder die secundäre Formel zukommen müsse. Wenn es aber ein Derivat nach der Formel, welche es selbst nicht besitzt, bilden soll, so müsse der Entstehung desselben eine Umlagerung seiner Formel in die tautomere Formel durch einen Bildungswechsel vorangehen. Über die Art und Weise, wie dieser Bildungswechsel vor sich geht, äusserten sich Herzig und Zeisel<sup>3</sup> in einer Anzahl von Abhandlungen «Über den Bildungswechsel bei Phenolen», welche seit 1888 in diesen Monatsheften erschienen sind.

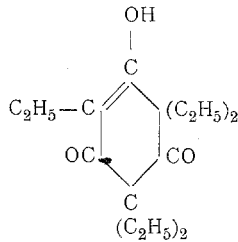
Sie studirten die Einwirkung von Jodäthyl und Ätzkali in alkoholischer Lösung auf Phloroglucin, und fanden, dass hierbei Äthylgruppen in das Molekül des Phenols eintreten, aber nur zum kleineren Theil an den Sauerstoff, und vorzugsweise an den Kohlenstoff. Neben dem secundären Hexaäthylphloro-

<sup>1</sup> Ber., 19, 159.

<sup>2</sup> Ber., 17, 2098.

<sup>3</sup> Monatshefte für Chemie, 9, 10, 11 etc.

glucin erhielten sie ein Tetraäthyl- und ein Pentaäthylphloroglucin. Für das letztere wurde die Constitutionsformel



auf experimentellem Wege bewiesen.

Das Phloroglucin ist also im Stande, nicht allein Derivate der tertiären und secundären Formel zu bilden, sondern auch solche, welche sich von einer zwischen beiden liegenden tautomeren Form ableiten. Herzig und Zeisel nennen sie bisecundäres Phloroglucin.

Um nun die Entstehung solcher Äthylirungsproducte zu erklären, weisen Herzig und Zeisel darauf hin, dass die secundären Formen des Phloroglucins die Atomgruppierung

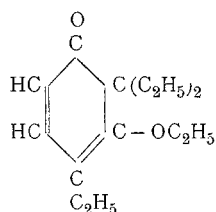


enthalten, dieselbe Gruppierung, welche die Ursache der bekannten Reactionsfähigkeit des Acetessigesters und Malonesters ist. Wie nun in jenen Körpern der Fetteiche die Wasserstoffatome der »entocarbonylen« Methylengruppe successive durch Äthyle ersetzbar sind, so sollte das auch dann der Fall sein, wenn sie sich in einem Ringe befindet. Unter der Annahme, dass das Phloroglucin in alkalischer Lösung in seiner secundären Form reagirt und dass sich die anderen tautomeren Formen erst nach bereits erfolgter theilweiser Äthylirung aus dieser durch Umlagerung bilden, konnten sie die Entstehung der von ihnen erhaltenen Äthylirungsproducte in einfacher Weise erklären.

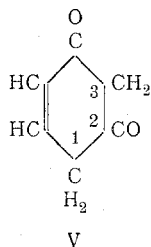
Da die Wasserstoffatome der Methylengruppe im Acetessigesters und Malonester auch durch die Isonitrosogruppe ersetzbar sind, so liegt es nahe, die Bildung des Trinitrosophloroglucins aus Phloroglucin und salpetriger Säure ebenfalls

auf das dreimalige Vorkommen eines entocarbonylen Methylens im secundären Phloroglucin zurückzuführen.

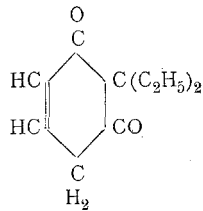
Nunmehr dehnten Herzig und Zeisel ihre Untersuchungen auch auf andere Phenole aus und fanden, dass alle 1—3-Dioxybenzole bei der Behandlung mit Jodäthyl und Ätzkali Äthylgruppen am Kohlenstoff zu fixiren vermögen, falls keine anderen Gruppen hinderlich sind. So entstand aus Resorcin (Orcin verhielt sich ganz analog) neben tertiärem Diäthylresorcin der Äthyläther eines Triäthylresorcins, dem die Formel



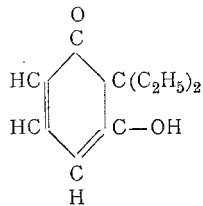
zukam. Damit war auch hier ein Derivat einer bis dahin unbekannteren tautomeren Form des Resorcins entdeckt, welche Herzig und Zeisel als »secundär-tertiäre« Modification bezeichneten. Ein Tetraäthylresorcin, das sich von der secundären Form



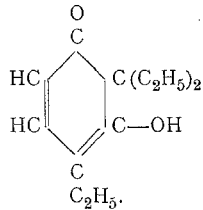
ableitete, erhielten sie nicht. Aber im Dinitrosoresorcin war bereits seit längerer Zeit ein Derivat dieser Form bekannt, und da im secundären Resorcin ein »entocarbonyles« Methylene (3) vorkommt, so wurden Herzig und Zeisel in Anbetracht ihrer früheren Untersuchungen veranlasst, vorauszusetzen, »dass das Resorcin in seiner vollständig umgelagerten, secundären Form äthylirt wird«. Nach ihren Erfahrungen beim Phloroglucin konnten sie ein äthylreicheres Resorcin als



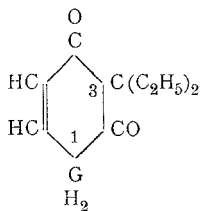
oder dessen Umlagerungsproduct



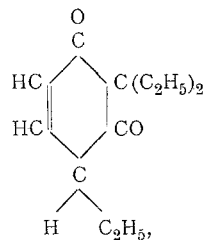
nicht erwarten, da eben nur ein entocarbonyles Methylen im Molekül des secundären Resorcins vorhanden ist. Statt dessen erhielten sie den Äther des secundär-tertiär dreifach äthylirten Resorcins



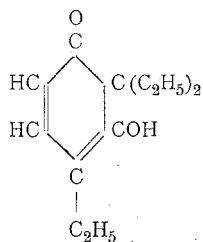
Um die Bildung des letzteren zu erklären, »sind sie genöthigt zuzugeben, dass in diesem Falle auch das exocarbonyle Methylen (Nr. 1 in Formel V) des secundären Resorcins sich — wenigstens in Bezug auf ein Wasserstoffatom — als reactionsfähig erweist«. Aus der Verbindung



entsteht



das entweder als solches in der Reaktionsmasse vorhanden ist und erst beim Ansäuern in



übergeht, oder sich sofort in das Kaliumsalz dieser Form umlagert.

Diese überaus einfache und einleuchtende Erklärung enthielt nur das eine Hypothetische, dass das exocarbonyle Methylen (1) — »wenigstens in Bezug auf ein Wasserstoffatom« — äthylirbar sein soll. Herzig und Zeisel äussern keine Vermuthung über die Ursache der Ersetzbarkeit jenes Wasserstoffatoms.

Nun führt man bekanntlich die leichte Austauschbarkeit der Wasserstoffatome einer entocarbonylen Methylengruppe auf den negativen Einfluss der beiden CO-Gruppen zurück. Wie diese Gruppe, z. B. als  $-\text{CO}-\text{CH}_3$  oder  $-\text{COC}_6\text{H}_5$  für ein Wasserstoffatom im Wasser substituiert, dem anderen Wasserstoffatom sauren Charakter verleiht, so verleihen auch zwei CO-Gruppen, an Stelle von zwei Wasserstoffatomen in das Methan eingeführt, den beiden anderen säureartigen Charakter.

Bei dem Studium der Gesetzmässigkeiten der Nitrosirung von Phenolen<sup>1</sup> ergab sich mir die Nothwendigkeit, anzunehmen, dass die Äthylengruppe  $-\text{CH}:\text{CH}-$  eine ähnliche negative Natur besitzt wie die Carbonylgruppe. In der That ergab sich beim Studium der Literatur, dass der negative Charakter der Äthylengruppe längst erwiesen und zum Theil auch schon in dem erwähnten Sinne gedeutet worden ist.<sup>2</sup> Besonders Ostwald's Untersuchungen über das elektrische Leitungsvermögen organischer Säuren<sup>3</sup> ergaben, dass die Dissociationsconstanten

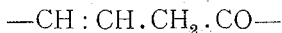
<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 18, 155 (1897).

<sup>2</sup> Markwald, Lieb. Ann., 279, 9 (1895); Berl. Ber., 28, 1501 (1895).

<sup>3</sup> Zeitschrift für phys. Chemie, 3, 170, 241, 369 (1889).

ungesättigter Säuren durchweg grösser sind als die der gesättigten, welche durch Reduction der ungesättigten entstehen.

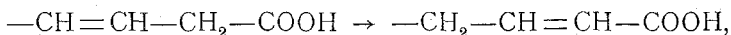
Es ergab sich somit die Nothwendigkeit zu prüfen, ob etwa in der (exocarbonylen) Atomgruppierung



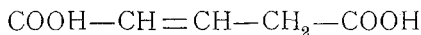
die Methylengruppe in ähnlicher Weise ersetzbar sei wie in der (entocarbonylen) Gruppierung



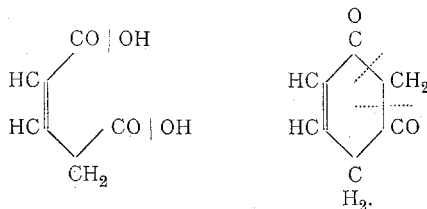
Die oben bezeichnete Atomgruppierung kommt in den  $\beta$ - $\gamma$ -ungesättigten Säuren vor, von welchen mehrere Vertreter dargestellt sind. Allein bekanntlich sind diese Säuren sehr labil und lagern sich unter dem Einflusse alkalischer Mittel leicht in  $\alpha$ - $\beta$ -ungesättigte Säuren um



und so schien es auf den ersten Blick wenig aussichtsvoll, ein geeignetes Prüfungsobject zu erlangen. Indessen fand sich in der Glutakonsäure



ein geradezu ideales Untersuchungsmaterial.<sup>1</sup> Bei ihr ist nicht allein die doppelte Bindung durch eine Carboxylgruppe fixirt und dadurch die gewünschte Atomgruppierung gegeben, sondern es sind die Atome auch in genau derselben Reihenfolge angeordnet wie im secundären Resorcin:



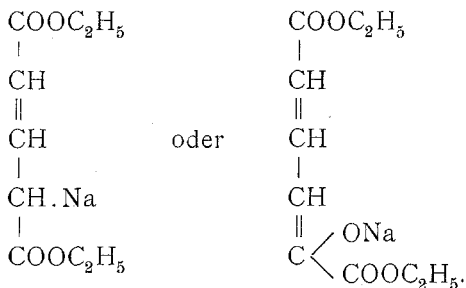
Als ich mit dem Ester der Glutakonsäure die für das Methylen des Malonesters und Acetessigesters charakteristischen

<sup>1</sup> Vergl. auch Berl. Ber., 31, 2103.

Reactionen vornahm, fand ich, dass er sich bei der Methylierung, der Einwirkung von salpetriger Säure und Diazobenzolchlorid genau so wie jene beiden verhält.

Abgesehen von dem Mechanismus ihrer Bildung aus Chloroform und Malonsäureester ergibt sich die Constitution der Glutakonsäure aus der Thatsache, dass sie bei der Reduction in Glutarsäure übergeht. Auf die doppelte Bindung muss aus dem ungesättigten Charakter der Glutakonsäure und aus dem Werthe der Molecularrefraction des Esters geschlossen werden. Das Moleculargewicht des Esters wurde in Benzollösung bestimmt und ergab der Erwartung gemäss die einfache Moleculargrösse.

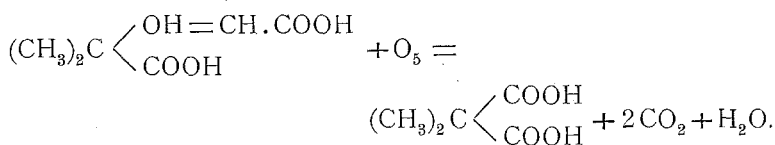
Metallisches Natrium reagirt mit Glutakonsäureester unter Entwicklung von Wasserstoff und Bildung eines gelben unbeständigen Natriumsalzes. Versetzt man Glutakonsäureester in der Kälte mit einer Lösung von Natriumalkoholat in Alkohol, so färbt sich die Reactionsflüssigkeit intensiv gelb. Aus dieser Lösung kann man mit absolutem Äther das Natriumsalz ebenfalls abscheiden. Nach den augenblicklich herrschenden Ansichten kann man dem Natriumsalze die folgenden zwei Formeln ertheilen:



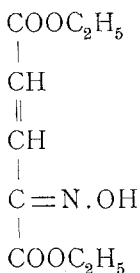
Mit Kupferacetat allein und unter Zuhilfenahme von Ammoniak gibt Glutakonsäureester kein Kupfersalz. Diese Thatsache deutet bereits darauf hin, dass hier Glutakonsäureester in seinem chemischen Verhalten dem Malonester näher kommt als dem Acetessigester. Das zeigt sich auch bei der Einwirkung von Jodmethyl auf eine Lösung von Natriumglutakonsäureester, welche so stürmisch vor sich geht, dass es bis jetzt nicht gelingen wollte, reine Monomethylglutakonsäure



darzustellen. Wie ich mich durch einen Versuch überzeugete, ist die Einwirkung von Jodmethyl auf Natracetessigester lange nicht so heftig. Bekanntlich reagirt aber auch Natriummalonester viel heftiger mit Jodmethyl als Acetessigester.<sup>1</sup> Man kann daraus schliessen, dass die Gruppe  $-\text{CO} \cdot \text{CH}_3$  stärker negativ<sup>1</sup> wirkt als die Gruppe  $-\text{CH} = \text{CH} - \text{COOC}_2\text{H}_5$ . Die Richtigkeit dieses Schlusses soll durch die Messung der Geschwindigkeit der Einwirkung von Jodmethyl und Natriumalkoholat auf Glutakonsäureester nach der Methode von Conrad und Brückner<sup>2</sup> controlirt werden. Dass bei der Einwirkung von Jodmethyl und Natriumalkoholat auf Glutakonsäureester wirklich die fragliche Methylengruppe methylyrt wird, konnte durch die Oxydation der Dimethylglutakonsäure entschieden werden. Es entstand dabei eine Säure, welche nach Analyse, Zersetzungspunkt und allen anderen Eigenschaften identisch war mit der Dimethylmalonsäure, die zum Vergleich aus Malonester dargestellt wurde. Diese Thatsache lässt sich nur mit folgendem Oxydationsverlauf vereinbaren:



Der Isonitrosoglutakonsäureester:



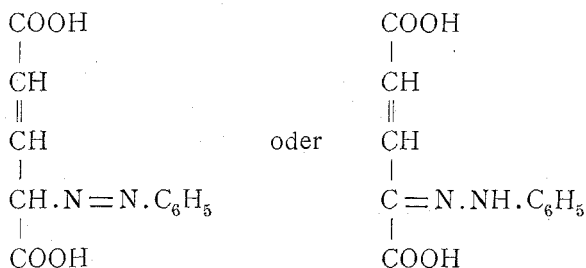
wurde in derselben Weise aus dem Natriumsalz des Esters und salpetriger Säure erhalten wie Isonitrosomalonester.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> J. Wislicenus, Lieb. Ann., 212, 239.

<sup>2</sup> Zeitschrift für phys. Chemie, 3, 451 etc. und 7, 283.

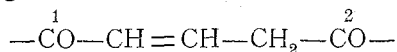
<sup>3</sup> Conrad-Bischoff, Lieb. Ann., 209, 211.

Diazoniumchloridlösung wirkt sofort auf eine verdünnte alkoholische Lösung von Natriumglutakonsäureester ein und gibt ein rothes Öl, welches nicht krystallisiren wollte. Bei der Verseifung entsteht die Phenylazoglutakonsäure, welcher eine der beiden Formeln:



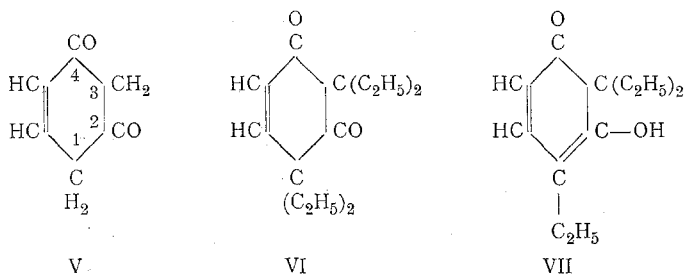
zukommt. Beim Kochen mit zehnpromcentiger alkoholischer Schwefelsäure wird eine Carboxylgruppe dieser Säure esterificirt. Auch mit Benzaldehyd und Natriumalkoholat reagirt Glutakonsäureester heftig. Das in reichlicher Menge entstehende Condensationsproduct scheint indessen nicht einfacher Natur zu sein und ist aus Mangel an Material noch nicht aufgeklärt. Als ein Gemisch von Glutakonsäureester und Acetaldehyd mit etwas Diäthylamin versetzt wurde, traten die äusseren Erscheinungen der Knoevenagel'schen Condensation auf. Auch hier setzte die ungenügende Materialmenge der weiteren Untersuchung vorläufig das Ziel. Diese und andere Derivate sollen später eingehend untersucht werden.

Obwohl die Arbeit noch in vielfacher Hinsicht lückenhaft ist, so kann nach den beschriebenen Reactionen und Derivaten kein Zweifel mehr an der Ersetzbarkeit des Methylens in der Atomgruppierung



sein. Ob die mit 1 bezeichnete Carbonylgruppe die Wirkung der negativen  $\text{—CH=CH—}$  Gruppe durch »Fernwirkung« in ähnlicher Weise verstärkt, wie z. B. die  $\text{NO}_2$ -Gruppe das Phenylradical, das lässt sich bis jetzt noch nicht sagen. Jedenfalls kann man nunmehr eine Anzahl von Reactionen beim Resorcin in derselben Weise erklären wie beim Phloroglucin. Wie letzteres

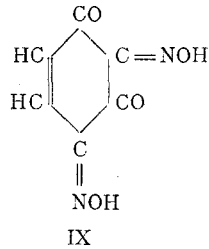
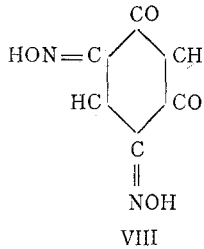
drei, so enthält Resorcin zwei Methylengruppen, welche durch die Nachbarschaft negativer Gruppen die charakteristischen Reactionen des Acetessig-, Malonesters und ähnlicher Verbindungen zu geben im Stande sind. Allerdings scheint die Methylengruppe 1 des secundären Resorsins (Formel V), welche sich zwischen der ungesättigten und einer Carbonylgruppe befindet, nicht ganz so reactionsfähig zu sein wie die von zwei Carbonylgruppen umgebene Methylengruppe Nr. 3. Es ist dies wohl eine der Ursachen, warum es Herzig und Zeisel nicht gelang, in Analogie mit dem secundären Hexaäthylphloroglucin ein secundäres Tetraäthylresorcin VI darzustellen, indem bei den



Versuchen stets der Äther des secundär-tertiären Resorcins VII erhalten wurde. Die Carbonylgruppe Nr. 2 im secundären Resorcin muss ihre negative Wirkung auf die Methylengruppe Nr. 1 und Nr. 3 zugleich erstrecken. Da der negative Einfluss dieser Carbonylgruppe aber durch den Eintritt jeder positiven Äthylgruppe geschwächt wird und die ungesättigte Gruppe nicht so stark negativ wie die Carbonylgruppe Nr. 3 zu sein scheint, so reicht — wenn drei Äthyle in das Molekül des secundären Resorcins eingetreten sind — der Einfluss der Carbonylgruppe Nr. 2 im Vereine mit der ungesättigten Gruppe nicht mehr aus, um das vierte Wasserstoffatom am Kohlenstoffatom Nr. 1 durch Äthyl zu ersetzen.<sup>1</sup> Es ist indessen noch so beweglich, dass es sich in das nunmehr stabilere secundär-tertiäre Triäthylresorcin umwandeln kann, in welcher Form dann eine weitere Äthylirung möglich ist.

<sup>1</sup> Bekanntlich lässt sich im Desoxybenzoin auch nur ein Wasserstoffatom der Methylengruppe durch Alkyl ersetzen. V. Meyer, Ber. 21, 1297.

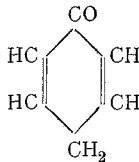
Bekanntlich ertheilte man früher dem Dinitrosoresorcin die Formel VIII,



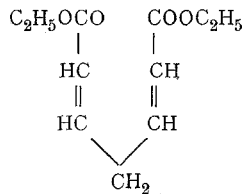
bis v. Kostanecki<sup>1</sup> nachwies, dass ihm die Formel IX zukommen müsse.

Nach dem oben Vorgetragenen war dieser Verlauf der Nitrosirung zu erwarten.

Es ist beabsichtigt, die Untersuchung des Glutakonsäureesters zu vervollständigen, sodann aber auch den Mechanismus der Nitrosirung von Phenolen auf Grund der gewonnenen Anhaltspunkte eingehender zu studiren. Die Bildung des Chinonoxims aus Phenol und salpetriger Säure ist vermuthlich auf die negative Wirkung der zwei ungesättigten Gruppen<sup>2</sup> auf das Methylen der secundären Form des Phenols



zurückzuführen. Das Studium des Homomukonsäureesters



ist vielleicht geeignet, darüber Aufschluss zu geben.

<sup>1</sup> Berl. Ber., 20, 3133.

<sup>2</sup> Vergl. Ber., 32, 668.

## Experimenteller Theil.

Die Glutakonsäure wurde nach den Angaben von Conrad und seinen Mitarbeitern Guthzeit, Dressel und Bolam<sup>1</sup> bereitet. Durch Einwirkung von Chloroform auf Natriummalonsäureester nach den vorgeschriebenen Mengenverhältnissen erhielt ich stets 12—15 g Natriumdicarboxylglutakonsäureester, wobei diejenigen Mengen, welche man durch Einengen der alkoholischen Lösungen und durch Extrahiren des entstehenden Chlornatriums erhält, nicht mit eingerechnet sind. Der aus dem Natriumsalze in Freiheit gesetzte Dicarboxylglutakonsäureester wurde nach den neueren Angaben von Conrad und Bolam<sup>2</sup> durch Kochen mit zwölfprocentiger wässeriger Salzsäure zersetzt und die rohe Glutakonsäure unter Berücksichtigung der nöthigen Vorsichtsmassregeln isolirt. Die aus der eingeengten salzsauren Lösung erhaltene rohe Säure wurde in Äther gelöst, so lange mit kleinen Portionen von Wasser gewaschen, bis die Chlorreaction nicht mehr auftrat und nach dem Trocknen der ätherischen Lösung durch Zusatz von Ligroin zur Krystallisation gebracht. Der Schmelzpunkt der Glutakonsäure, welche zu den Versuchen verwendet wurde, lag bei 137°.

Analyse der Säure:

0·1575 g lieferten 0·2676 g CO<sub>2</sub> und 0·0685 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	Gefunden
C . . . . .	46·15	46·34
H . . . . .	4·63	4·84

Durch Esterificirung der Glutakonsäure mit Schwefelsäure und Alkohol haben bereits Ruhemann und Morell<sup>3</sup> den Glutakonsäurediäthylester dargestellt. Sie beschreiben ihn kurz als ein Öl, das bei 236—238° siedet. Ich verwendete bei der

<sup>1</sup> Lieb. Ann., 222, 251 (1883); Berl. Ber., 22, 1421 (1889).

<sup>2</sup> Journal für prakt. Chemie, 54, 372 (1896).

<sup>3</sup> Journal of the Chem. Society, 59, 744 (1891).

Darstellung des Esters die Methode der Esterificirung mit zehnpromcentiger Schwefelsäure, welche E. Fischer<sup>1</sup> neuerdings ausgearbeitet hat.

20 g Glutakonsäure, in 80 g Alkohol gelöst, wurden mit 8 g concentrirter Schwefelsäure versetzt und diese Mischung 4 bis 5 Stunden auf dem Wasserbade im Sieden erhalten. Dann wurde der Alkohol grösstentheils abdestillirt und der Ester durch Zusatz von Wasser ausgeschieden. Nach dem Ausäthern des Esters wurde zuerst mit verdünnter Sodalösung, dann mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen und Verdampfen des Lösungsmittels durch Destillation gereinigt. Bei gewöhnlichem Drucke wird der Ester während der Destillation stets in geringem Masse zersetzt; trotzdem ist der Siedepunkt sehr constant. Ich fand denselben

unter 716 *mm* Druck bei 236—237°,  
 » 733 *mm* » » 239—240°.

Zur Bestimmung der physikalischen Constanten wurde der Ester indessen im Vacuum destillirt und ging unter

36—37 *mm* Druck bei 143—145° über.

Die Ausbeute bei der beschriebenen Art der Esterificirung ist eine quantitative.

Analyse:

0·2801 g Ester lieferten 0·5917 g CO<sub>2</sub> und 0·1886 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	Gefunden
C . . . . .	58·02	57·62
H . . . . .	7·60	7·55

Die Dichte des Glutakonsäureesters wurde mit dem Ostwald'schen Pyknometer bei 20° C. bestimmt. Die auf 4° C. und den luftleeren Raum bezogene Dichte beträgt:

$$d_{40}^{20} = 1·0499.$$

<sup>1</sup> Ber., 28, 3252.

Zur Bestimmung der Molecularrefraction diene Pulfrich's neues »Refractometer für Chemiker«. Aus dem gefundenen Brechungsindex für Natriumlicht:

$$n_D = 1.44747$$

ergab sich die Molecularrefraction nach der Formel von Lorenz und Lorentz:

$$\frac{(n^2 - 1)m}{(n^2 + 2)d} = 47.27.$$

Aus der Formel  $\text{COOC}_2\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOC}_2\text{H}_5$  berechnet sich aus den Atomrefraktionenwerthen von Conrady die Zahl 46.87 für die Molecularrefraction. Für Glutarsäureester berechnet man die Zahl 46.21, und somit ist die Anwesenheit einer Doppelverbindung im Moleküle des Glutakonsäureesters auch auf physikalischem Wege erwiesen.

Das Moleculargewicht wurde in Benzollösung durch die Methode der Gefrierpunktserniedrigung bestimmt.

Angewendet 18.54 g Benzol;  $k = 50$ .

Substanzmenge	Erniedrigung	Procentgehalt der Lösung	Moleculargewicht gefunden	Moleculargewicht berechnet
0.1297	0.203	0.7	172	
0.3663	0.551	2.0	179	
0.8145	1.202	4.4	183	186
1.4212	2.069	7.7	185	
2.1603	3.081	11.7	189	

Die Abhängigkeit des Moleculargewichtes von der Concentration wird durch die Curve Fig. 1 veranschaulicht.

Anfangs war mir bei dieser Bestimmung die Thatsache aufgefallen, dass bei grösserer Verdünnung die Werthe für das Moleculargewicht wesentlich niedriger gefunden wurden, als man sie bei einem Ester hätte erwarten können. Indessen ergaben sich beim Malonsäureester ähnliche — wenn auch

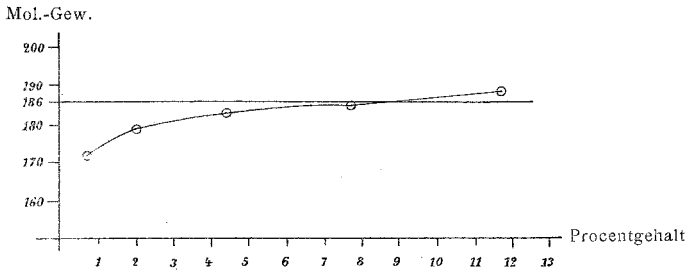


Fig. 1. Glutarkonsäureester in Benzol.

nicht ganz so grosse — Abweichungen bei geringer Concentration. Herr mag. pharm. R. Zwirger hat auf meine Veranlassung eine Moleculargewichtsbestimmung von Malonester in Benzol bei möglichst gleichen Concentrationen, wie sie früher beim Glutarkonsäureester herrschten, vorgenommen. Folgende Resultate ergeben sich aus seinen Beobachtungen:

Angewendet 19·82 g Benzol.

Substanzmenge	Erniedrigung	Procentgehalt der Lösung	Moleculargewicht gefunden	Moleculargewicht berechnet
0·1498	0·250	0·8	151	160
0·3812	0·625	2·0	154	
0·9094	1·460	4·6	157	
1·6494	2·570	8·3	162	

Aus diesen Werthen ergibt sich die Curve:

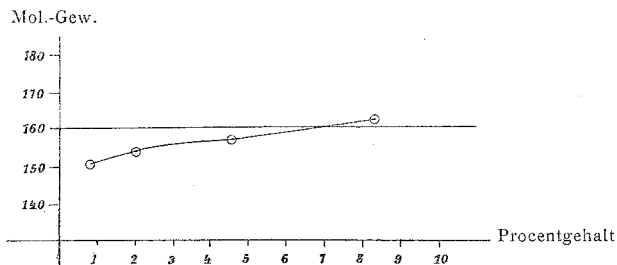
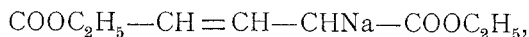


Fig. 2. Malonsäureester in Benzol.



Der Glutakonsäureester ist eine farblose Flüssigkeit, welche neben dem angenehmen Estergeruch stets noch einen scharfen kratzenden Geruch erkennen lässt. Von den gebräuchlichsten organischen Solventien wird er sehr leicht, von Wasser sehr schwer aufgenommen. Wässrige Natronlauge löst Glutakonsäureester in der Kälte kaum, in der Wärme allmählig, indem die Flüssigkeit eine schwach gelbe Färbung annimmt; hierbei tritt Verseifung ein, denn auf Zusatz von Säure fiel kein Ester mehr aus. In Soda ist er auch beim Erwärmen nicht merklich löslich. — Bemerkenswerth ist das Verhalten des Glutakonsäureesters einer alkoholischen Natriumäthylatlösung gegenüber. Er wird von derselben sofort unter intensiver Gelbfärbung gelöst. Diese Lösung trübt sich beim Stehen in der Kälte nach einer Weile, und alsbald scheidet sich ein farbloses Natriumsalz ab. Erwärmt man aber die Lösung ein wenig, so findet die Trübung und Ausscheidung des Natriumsalzes in viel kürzerer Zeit statt, während die gelbe Farbe verblasst. Das Natriumsalz wurde abgesaugt, in Wasser gelöst und angesäuert. Da kein Glutakonsäureester mehr entsteht, so ist derselbe auch bei diesen Reactionen verseift worden. Setzt man aber zu einer frisch hergestellten Lösung des Esters in alkoholischem Natriumäthylat sofort einen Überschuss von absolutem Äther, so trübt sich die Flüssigkeit, und in kurzer Zeit scheidet sich ein gelbes Natriumsalz ab, das sich beim längeren Stehen dunkel färbt. Es wurde abgesaugt und mit Äther tüchtig gewaschen. Da, wo es mit der Luft in Berührung kam, zerfloss es sofort unter Dunkelfärbung. Im Inneren aber blieb es unzersetzt und zeigte nach wie vor seine gelbe Farbe. Als dies Natriumsalz in Wasser gelöst wurde, entstand nur eine geringe Trübung; beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure schied sich indessen eine reichliche Menge Glutakonsäureester ab. Es lag also ein Natriumsalz des Glutakonesters, vermuthlich



vor. Dieses Salz bildet sich auch bei folgendem Versuche, der entscheidend für die chemische Eigenart des Glutakonsäureesters ist: Einige Schnitzel metallisches Natrium wurden mit wenigen Cubikcentimetern reinen Äthers übergossen, welcher

so trocken war, dass eine Gasentwicklung nicht stattfand. Als aber frisch destillirter Glutakonester zugefügt wurde, begann sofort eine lebhaft und andauernde Wasserstoffentwicklung. Allmählig bildet sich um das Natrium eine leichte voluminöse Salzmasse. Auch wenn man in frisch destillirten Glutakonsäureester Natrium einträgt, beginnt sofort eine Entwicklung von Wasserstoff. Dabei färbt sich die Flüssigkeit um das Natrium herum gelb. Vermuthlich wird ein Theil des Glutakonsäureesters bei dieser Reaction reducirt.

Gegen Permanganatlösung ist der Glutakonsäureester höchst unbeständig. Eine Lösung von frisch destillirtem oder schon einige Zeit aufbewahrtem Glutakonsäureester in Alkohol oder Äther nimmt auf Zusatz von Eisenchlorid in ätherischer Lösung keine charakteristische Farbe an. Als der Ester in alkoholischem Natriumalkoholat gelöst und kurz darauf mit verdünnter Schwefelsäure aus dieser Lösung wieder abgeschieden wurde, erhielt ich ein einziges Mal bei sehr reinem Ester auf Zusatz von Eisenchlorid eine intensive rothviolette Färbung. Als der Versuch später mit weniger reinem Ester mehrmals wiederholt und einmal mit genügend, dann mit einem Überschusse von verdünnter Schwefelsäure angesäuert wurde, gelang er nicht wieder. Über diese Reaction soll entschieden werden, wenn ich wieder über absolut reinen Ester verfüge.

### Methylierung des Glutakonsäureesters.

Versetzt man geringe Mengen von Glutakonsäureester mit Natriumalkoholat, so tritt sofort die besprochene intensive Gelbfärbung auf. Eine merkliche Wärmeentwicklung findet indessen ebenso wenig statt, wie beim Mischen von Jodmethyl mit Natriumalkoholat. Gibt man aber alle drei Ingredienzien zusammen, so findet nach sehr kurzer Zeit eine so starke Entwicklung von Wärme statt, dass ein heftiges Aufsieden erfolgt. Unmittelbar nach dem Aufhören des Siedens ist die Flüssigkeit neutral und die gelbe Farbe sehr stark verblasst.

Diese Reaction wurde dazu benützt, um eine und noch eine Methylgruppe in den Glutakonsäureester einzuführen; indessen konnte bis jetzt nur die Dimethylglutakonsäure in ganz reinem Zustande isolirt werden.

**Monomethylglutakonsäure.**

3·7 g Glutaconsäureester (1 Molekül) wurde in dem gleichen Volumen absolutem Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 0·46 g Natrium (1 Atom) in 5  $cm^3$  absolutem Alkohol versetzt. Es trat eine intensive Goldgelbfärbung ein. Zu dieser Lösung, welche mit einem Rückflusskühler in Verbindung stand, fügte ich 3·5 g Jodmethyl (1·2 Molekül) auf einmal zu. Nach kurzer Zeit tritt Erwärmung, Aufsieden und als Folge davon Trübung ein, indem sich Jodnatrium ausscheidet. Die intensiv gelbe Färbung nimmt mit fortschreitender Reaction immer mehr ab. Nachdem noch ungefährl eine Viertelstunde unter Rückfluss gekocht worden war, zeigte die Reactionsflüssigkeit neutrale Reaction. Nun wurde der Alkohol zum grössten Theil abdestillirt und das Reactionsproduct durch Zusatz von Wasser abgeschieden. Dasselbe war ein schweres Öl von angenehmem erfrischenden Geruche. Ohne ihn zu reinigen, wurde dieser Ester nach dem Ausäthern sofort mit alkoholischem Kali verseift. Die in üblicher Weise isolirte Säure war zuerst ölig und wurde erst nach längerem Stehen fest. Wahrscheinlich liegt hier ein Gemisch von mehreren Säuren vor. Ausser unveränderter und dimethylirter Glutakonsäure könnten noch eine ganze Anzahl stereoisomerer Monomethylglutakonsäuren das Gemisch zusammensetzen. Eine genaue Trennung wurde wegen der verhältnissmässig geringen Menge Reactionsproduct nicht ausgeführt, eine hochpercentige Fraction der Monomethylglutakonsäure aber in folgender Weise erhalten.

Während sich Glutakonsäure und Dimethylglutakonsäure in Benzol nur sehr schwer lösen, wird Monomethylglutakonsäure leichter von demselben aufgenommen. Als das Säuregemisch mit Benzol mehrmals ausgekocht wurde, krystallisirten aus letzterem längliche Blättchen aus, welche indessen keinen constanten Schmelzpunkt zeigten. Sie fingen bei 118° an zu sintern, waren bei 126° zum grössten Theil, bei 130° vollständig geschmolzen. Diese Erscheinung deutete bereits auf ein Gemisch mehrerer Körper hin, und diese Vermuthung wurde bestätigt durch die Analyse:

0·1653 g Substanz lieferten 0·3093 g  $CO_2$  und 0·0838 g  $H_2O$ .

In 100 Theilen:

	Berechnet für Mono- methylglutakonsäure	Gefunden
C . . . . .	49·97	51·03
H . . . . .	5·61	5·64

Titration mit Barytwasser:

0·031 g Säure erforderten 2·1  $cm^3$  Barytwasser.

Für Monomethylglutakonsäure berechneten sich 0·0368 g  $BaO_2H_2 = 2·15 cm^3$ .

Für Glutakonsäure berechneten sich 0·0377 g  $BaO_2H_2 = 2·38 cm^3$ .

Für Dimethylglutakonsäure berechneten sich 0·0292 g  $BaO_2H_2 = 1·96 cm^3$ .

Aus diesen Resultaten müsste man schliessen, dass ein Gemisch von Monomethyl- und Dimethylglutakonsäure vorlag. Es liess sich übrigens auch direct beweisen, dass in dem Producte der Einwirkung von Jodmethyl und Natriumalkoholat, nach dem oben verwendeten Verhältniss, auf Glutakonsäureester, Dimethylglutakonsäure vorhanden ist, indem es gelang, dieselbe in reinem Zustande daraus abzuscheiden. Da die Methylierung des Glutakonsäureesters, wie oben ausgeführt, geradezu stürmisch verläuft, so war es vorauszusehen, dass es kaum möglich sein würde, dieselbe auf der ersten Stufe festzuhalten. Vielleicht gelingt es später, bei variirten Versuchsbedingungen, reine Monomethylglutakonsäure abzuscheiden. Dieselbe soll dann mit der Monomethylglutakonsäure,<sup>1</sup> welche aus dem Natriumsalz des Dicarboxylglutakonsäureesters durch Einwirkung von Jodmethyl etc. erhalten wurde, verglichen werden.

### Dimethylglutakonsäure.

Je 3·7 g Glutakonsäureester (1 Molekül) wurden in 5  $cm^3$  absolutem Alkohol gelöst, mit 0·46 g Natrium (2 Atome) in

<sup>1</sup> Lieb. Ann., 222, 258.

5  $cm^3$  absolutem Alkohol gelöst und mit 3·4 g 2 Jodmethyl (2 Moleküle) versetzt. Die Erscheinungen der Einwirkung sind bereits früher beschrieben; es wurde circa eine halbe Stunde unter Rückfluss gekocht, dann zuerst der Ester, später die Säure in der üblichen Weise abgeschieden. Die Säure wurde zuerst als Öl erhalten, welches viel schneller erstarrte als die rohe Monomethylglutakonsäure. Das zum grössten Theil erstarrte Product wurde auf Thon gestrichen und die weisse Krystallmasse alsdann mit Toluol ausgekocht. Ein Theil ging in Lösung und krystallisirte aus Toluol wieder heraus; ein anderer Theil war in Toluol unlöslich.

#### A. Untersuchung der in Toluol löslichen Säure.

Die aus der Toluollösung ausfallenden schneeweissen Krystallaggregate wurden theils so untersucht, theils analysirt, nachdem sie noch aus Toluol oder Wasser umkrystallisirt worden waren.

- I. 0·1378 g Substanz lieferten 0·2713 g  $CO_2$  und 0·0761 g  $H_2O$  (einmal aus Toluol krystallisirt).
- II. 0·1392 g Substanz lieferten 0·2700 g  $CO_2$  und 0·0811 g  $H_2O$  (zweimal aus Toluol krystallisirt).
- III. 0·1592 g Substanz lieferten 0·3100 g  $CO_2$  und 0·0911 g  $H_2O$  (zweimal aus Wasser krystallisirt).

In 100 Theilen:

	Berechnet für Dimethylglutakonsäure	Gefunden		
		I	II	III
C . . . . .	53·13	53·69	52·90	53·11
H . . . . .	6·39	6·19	6·53	6·42

Eine Titration mit zehntelnormalem Barytwasser gab Resultate, welche ebenfalls sehr genau auf Dimethylglutakonsäure stimmten:

0·1248 g Säure erforderten 7·8  $cm^3$  Barytlösung (nach Bernsteinsäure gestellt) Berechnet 7·9  $cm^3$  für Dimethylglutakonsäure.

Die Reaction ist also nach folgenden Gleichungen verlaufen:

1.  $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{CHNa} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{JCH}_3 =$   
 $\text{NaJ} + \text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$
2.  $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)\text{Na} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{JCH}_3 =$   
 $\text{NaJ} + \text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$

Eigenthümlich ist das Verhalten der Dimethylglutakonsäure beim Erhitzen. Nach dreimaligem Umkrystallisiren bot die Erscheinung des Schmelzens dasselbe Bild. Bei 123° beginnt die Substanz zu sintern und bei 126° zu schmelzen. Bei 129—130° findet die Hauptschmelzung statt, aber die geschmolzene Masse ist noch nicht klar und durchsichtig, sondern opak getrübt. Auch beim längeren Verweilen bei 129 bis 130° wurde das geschmolzene Tröpfchen nicht klar. Vielmehr bedurfte es einer Steigerung der Temperatur auf mindestens 132—133°, um eine ganz durchsichtige Flüssigkeit zu erhalten.

Am zweckmässigsten krystallisirt man die Dimethylglutakonsäure aus Wasser, in welchem sie besonders in der Wärme leicht löslich ist, um. Beim Stehenlassen, am besten über Schwefelsäure, krystallisirt die Dimethylglutakonsäure in schönen schneeweissen Krystallen aus. Sie ist in kaltem Äther, Alkohol und Eisessig leicht löslich. Von Benzol, Toluol, Chloroform und Petroläther wird sie in der Kälte schwer, respective kaum, in der Wärme etwas leichter aufgenommen. Beim Erkalten dieser Lösungen scheiden sie die Säure meistens krystallisirt wieder ab. Von freier salpetriger Säure wird die Dimethylglutakonsäure nicht verändert.

Um die Constitution dieser dimethylirten Säure festzustellen, wurde sie der

#### Oxydation mit Kaliumpermanganat

unterworfen. Reiner Glutakonsäureester wurde mit etwas mehr als 2 Mol-Jodmethyl und Natriumalkoholat methylirt und 5·5 g des so erhaltenen Dimethylglutakonsäureesters mit alkoholischer Kalilauge verseift. Die in üblicher Weise abgeschiedene Säure wurde sofort zur Oxydation verwendet. Nachdem sie in circa 30 *cm*<sup>3</sup> Wasser gelöst worden war, wurde noch so viel Schwefelsäure zugegeben als nothwendig war, um alles Alkali

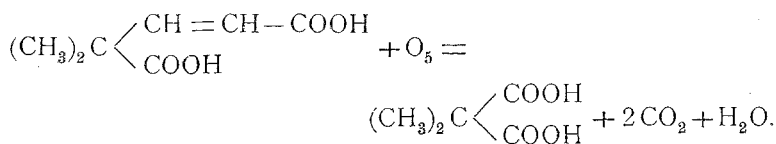
des Permanganats in saures Sulfat zu verwandeln. Die so verbreitete Reactionsflüssigkeit wurde mit der Turbine durchgerührt und durch Kühlen mit Wasser stets auf Zimmertemperatur gehalten; dann tropfte eine dreiprocentige Permanganatlösung ein. Jeder Tropfen erzeugte eine geringe Gasentwicklung, welche von entweichender Kohlensäure herrührte. Als etwas mehr Permanganatlösung, als 5 Atomen Sauerstoff entspricht, zugeflossen war, blieb die Flüssigkeit dauernd roth. Nun wurde der Überschuss von Oxydationsmittel durch etwas Bisulfit zerstört, vom Braunstein abgesaugt, letzterer zweimal mit Wasser ausgekocht, diese Filtrate mit dem Hauptfiltrat vereinigt, alkalisch gemacht und wieder filtrirt. Diese schwach alkalische Lösung wurde ausgeäthert, nahezu neutralisirt, ziemlich stark eingedampft und dann mit einem Überschusse von Schwefelsäure angesäuert. Von dem ausscheidenden Kaliumsulfat saugt man scharf ab, wäscht es mit Äther aus, welchen man sodann dazu benützt, die saure Flüssigkeit mehrmals auszuäthern. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung destillirt man das Lösungsmittel ab und erhält das Oxydationsproduct als ein bräunlich gefärbtes Öl, welches bald reichlich Krystalle abscheidet. Nach mehrwöchentlichem Stehen wurde es auf Thon gestrichen, um anhaftendes Öl zu entfernen. Die farblose Krystallmasse wurde durch einmaliges Umkrystallisiren aus Äther gereinigt. So entstanden grosse durchsichtige Krystalle, welche sich bei 182° lebhaft zersetzten. Die Analyse derselben ergab Werthe, welche auf Dimethylmalonsäure stimmten.

0.124 g Substanz lieferten 0.2064 g CO<sub>2</sub> und 0.069 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{COOH})_2$	Gefunden
C . . . . .	45.43	45.40
H . . . . .	6.12	6.24

Die Oxydation der Dimethylglutakonsäure war also im Sinne folgender Gleichung verlaufen:



Der Vergleich dieser durch Oxydation erhaltenen Dimethylmalonsäure mit solcher, welche aus Malonsäureester durch Einwirkung von 2 Molekülen Natriumalkoholat und Jodmethyl erhalten wurde, ergab vollständige Übereinstimmung beider Präparate von verschiedener Provenienz. Um möglichst gleichartiges Material zu gewinnen, wurde die Dimethylmalonsäure aus Malonester vor der Analyse nur einmal aus Äther umkrystallisirt.

0·1692 g Substanz lieferten 0·2816 g CO<sub>2</sub> und 0·094 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für <u>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(COOH)<sub>2</sub></u>	Gefunden
C . . . . .	45·43	45·39
H . . . . .	6·12	6·23

Die Krystalle der Dimethylmalonsäure aus Malonester waren denjenigen, welche aus dem Oxydationsproducte erhalten worden waren, durchaus gleich und zersetzten sich nach einmaligem Umkrystallisiren aus Äther ebenfalls bei 182°. Durch öfteres Umkrystallisiren steigt der Zersetzungspunkt auf 186 bis 187°. Erhitzt man Proben der Säuren verschiedener Provenienz im Röhrchen, so tritt bei beiden derselbe intensive Geruch nach Isobuttersäure auf. Kurz, in allen Eigenschaften glichen sich die Dimethylmalonsäure aus Malonester und diejenige, welche aus den Oxydationsproducten der Dimethylglutakonsäure erhalten worden war. Damit kann ein Zweifel über die Constitution der dimethylirten Glutakonsäure kaum noch bestehen.

#### B. Die Untersuchung des in Toluol unlöslichen Productes.

der Methylierung des Glutakonsäureesters mit 2 Molekülen Jodmethyl und Natriumalkoholat konnte noch nicht abgeschlossen



werden, weil mir dasselbe bis jetzt nur in geringer Menge und nicht genügend gereinigt zur Verfügung stand. Es wurde in Wasser gelöst und dunstete, ohne zu krystallisiren, zu einer collodiumartigen Masse ein, die sich zu einem weissen Pulver zerreiben liess. Es schmolz unter Zersetzung bei  $171-172^{\circ}$ , nachdem schon bei  $160^{\circ}$  geringe Zersetzung zu bemerken ist. Die Analyse ergab folgende Werthe:

$0\cdot1614\text{ g}$  Substanz lieferten  $0\cdot2873\text{ g CO}_2$  und  $0\cdot0757\text{ g H}_2\text{O}$ ,

woraus sich die Werthe  $\text{C} = 48\cdot55\%$  und  $\text{H} = 5\cdot26\%$  berechnen. Das zur Analyse verwendete Präparat war indessen nicht genügend rein. Gegen Permanganat erwies es sich als beständig, und von sonstigen Eigenschaften ist zu bemerken, dass es in kaltem Äther ziemlich schwer, in kaltem Benzol schwer löslich ist. Leicht löst es sich in kaltem Aceton und heissem Eisessig, fiel indessen aus seinen Lösungen bis jetzt nie krystallisirt, sondern stets amorph aus. Ich enthalte mich, eine Vermuthung über die Constitution der Verbindung zu äussern, bis sie genauer studirt ist.

#### Einwirkung von salpetriger Säure auf Glutakonsäureester.

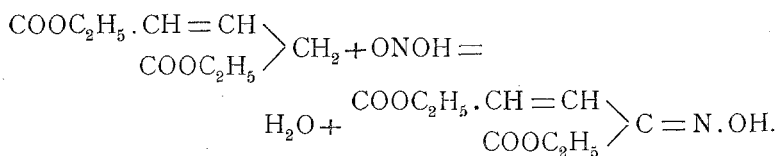
$2\cdot72\text{ g}$  Glutakonsäureester wurde mit einer Lösung von  $0\cdot46\text{ g Na}$  in  $10\text{ cm}^3$  absolutem Alkohol gelöst. In die mit Eis gekühlte gelbe Flüssigkeit wurde so lange salpetrige Säure eingeleitet, bis die alkalische Reaction verschwunden, die saure eingetreten war. Beim Eingiessen in Wasser schied sich ein schweres Öl ab, von dem abgegossen wurde. Nachdem es mit Äther aufgenommen und die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen worden war, wurde getrocknet. Nach dem Verdampfen des Äthers hinterblieb ein schwach gefärbtes Öl, das über Nacht im Exsiccator erstarrte. Aus der wässrigen Flüssigkeit lässt sich noch eine geringe Menge des Reactionsproductes durch Ausäthern gewinnen. Der Körper erwies sich als stickstoffhaltig, wurde auf Thon gestrichen, mit etwas Äther gewaschen und aus Ligroin umkrystallisirt. Die Analyse stimmte auf Isonitrosoglutakonsäureester.

0·0996 g Substanz lieferten 0·1826 g CO<sub>2</sub> und 0·0587 g H<sub>2</sub>O.  
 0·1224 g Substanz lieferten bei 18·5° C. und 736 mm Druck  
 7·2 cm<sup>3</sup> N.

In 100 Theilen:

	Berechnet für C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>5</sub>	Gefunden
C . . . . .	50·19	50·00
H . . . . .	6·10	6·60
N . . . . .	6·53	6·58

Somit verhält sich der Glutakonester gegen salpetrige Säure wie Acetessigester und Malonester, indem folgende Reaction eintritt:



Der Isonitrosoglutakonsäureester krystallisirt aus Ligroin oder einer Mischung von 18 cm<sup>3</sup> Ligroin und 2 cm<sup>3</sup> Benzol in weissen Nadelchen, welche Anfangs bei 73—76°, nach dreimaligem Umkrystallisiren aber constant bei 81—83° schmolzen. Die Verbindung ist in Benzol, Chloroform und Aceton bereits in der Kälte sehr leicht löslich. Eisessig löst in der Kälte ziemlich leicht, in der Wärme sehr leicht auf; Alkohol verhält sich ähnlich, nur dass er in der Kälte etwas weniger auflöst. Kaltes Ligroin nimmt nur sehr wenig, heisses mehr, aber auch nicht sehr viel auf.

Der Isonitrosoglutakonsäureester ist stark sauer. Er zersetzt Sodalösung leicht unter Kohlensäureentwicklung und löst sich in Alkali mit intensiv gelber Farbe auf, welche beim Kochen nicht verschwindet. In kalter concentrirter Salzsäure löst er sich nicht, in heisser leicht auf. Auf Fehling'sche Lösung wirkt der Nitrosoester stark reducirend ein.

Diese interessante Verbindung soll noch eingehend studirt werden.

## Einwirkung von Diazoniumchlorid auf Glutakonsäureester.

Eine Diazoniumchloridlösung aus 1·4 g Anilin (1 Molekül) wurde nach der Vorschrift von Gattermann<sup>1</sup> hergestellt. Andererseits löste ich 2·8 g Glutakonsäureester (1 Molekül) in 50 *cm*<sup>3</sup> Alkohol, welcher 0·35 g Natrium (1 Atom) gelöst enthielt. Unmittelbar nach der Bereitung wurden die beiden gut gekühlten Lösungen zusammengegossen. Sofort tritt eine intensive Rothfärbung auf, als Zeichen dafür, dass eine Kuppelung stattfindet. Die in der Lösung enthaltene überschüssige Salzsäure wurde durch Zusatz einer concentrirten Natriumacetatlösung entfernt, nach halbstündigem Stehen das Reactionsproduct mit Wasser abgeschieden und ausgeäthert. Die getrocknete ätherische Lösung hinterliess nach dem Verdunsten des Lösungsmittels ein zähflüssiges rothes Öl, welchem noch der Geruch nach Glutakonsäureester anhaftete. Da es auch beim längeren Verweilen im Exsiccator nicht fest werden wollte, so wurde es verseift. Kocht man das Öl mit alkoholischem Kali einige Zeit unter Rückfluss, so wird die Reactionsflüssigkeit immer dunkler, und es scheidet sich allmählig ein festes Kaliumsalz ab. Nachdem eine halbe Stunde erhitzt worden war, wurde mit Wasser verdünnt und die Flüssigkeit ausgeäthert. Nachdem der Äther aus der Lösung abgeblasen worden war, wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei sich braungelbe Flocken abschieden. Diese werden abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Aus 2·8 g Glutakonsäureester entstanden 2·8 g Rohproduct, das zur Reinigung aus Eisessig umkrystallisirt wurde. Die Analyse dieses Körpers wird durch die plötzlich eintretende Zersetzung der Substanz erschwert.

0·1672 g Substanz lieferten 0·3433 g CO<sub>2</sub> und 0·0655 g H<sub>2</sub>O (Bajonettrohr).

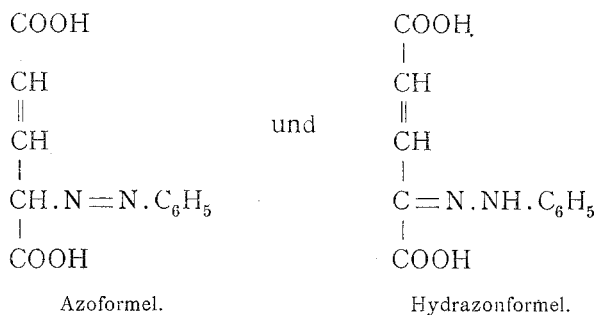
- I. 0·1800 g Substanz lieferten bei 734 *mm* Druck und 17° C. 18·8 *cm*<sup>3</sup> Stickstoff.
- II. 0·1476 g Substanz lieferten bei 736 *mm* Druck und 17° C. 15 *cm*<sup>3</sup> Stickstoff.

<sup>1</sup> Berl. Ber., 30, 51.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{11}H_{10}O_4N_2$	Gefunden	
		I	II
C.....	56·37	56·00	—
H.....	4·31	4·39	—
N.....	11·99	11·72	11·4

Diese Werthe stimmen auf die tautomeren Formeln:



Welche von beiden Formeln der Verbindung zukommt, ist noch nicht mit Sicherheit entschieden.

Die Phenylazoglutakonsäure krystallisirt aus Eisessig in gelben lanzettförmigen Nadelchen, welche sich nach mehrmaligem Umkrystallisiren constant bei 162·5° unter lebhafter Gasentwicklung zersetzen. In Benzol und Chloroform ist sie sowohl in der Kälte, wie in der Wärme schwer löslich, in Petroläther unlöslich. Eisessig und Aceton nehmen bei Zimmertemperatur nur wenig, beim Erwärmen mehr auf. In Äther ist sie selbst in der Wärme ziemlich schwer löslich; kalter Alkohol löst eine mässige Menge, heisser viel Diazosäure auf. — Concentrirte Schwefelsäure nimmt die Verbindung mit dunkelrothgelber Farbe auf. Auf Zusatz eines Tropfens Bichromatlösung macht sich eine vorübergehende intensive Gelbfärbung bemerkbar, offenbar von einem Reductionsvorgange herrührend. Auf Zusatz von Eisenchlorid und Natriumnitrit findet keine Farbenveränderung, sondern nur Trübung statt.

Beim Erhitzen zersetzt sich die Verbindung unter Gasentwicklung und Abscheidung von Kohle. Es destillirt dabei ein basisches Öl.

### Esterificirung der Phenylazoglutakonsäure.

In der Hoffnung, den bei der Kuppelung von Glutakonsäureester mit Diazobenzolchlorid entstehenden Ester in fester Form zu erhalten, wurde die Diazosäure mit zehnpromcentiger alkoholischer Schwefelsäure esterificirt.

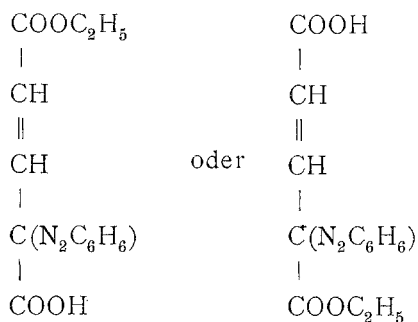
3 g krystallisirte Diazosäure wurden mit einer Lösung von 1·8 g concentrirter Schwefelsäure in 18 g absolutem Alkohol so lange auf dem Wasserbade unter Rückfluss gekocht, bis Lösung eingetreten war. Zu dieser heissen Lösung wurde in kleinen Portionen so lange Wasser gegeben, bis die Trübung bleibend zu werden begann. Es krystallisirt dann ein Product aus, welches aus verdünntem Alkohol (1:2) so lange umkrystallisirt wurde, bis der Zersetzungspunkt bei 153° constant war. Die Analyse stimmte auf die Formel einer Estersäure.

- I. 0·1395 g Substanz lieferten 0·301 g CO<sub>2</sub> und 0·0733 g H<sub>2</sub>O (Bajonetrohr).  
 II. 0·0906 g Substanz lieferten 0·1987 g CO<sub>2</sub> und 0·0486 g H<sub>2</sub>O (Bajonetrohr).  
 0·1243 g Substanz lieferten bei 742 mm Druck und 15° C. 12 cm<sup>3</sup> Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Berechnet für	Gefunden	
	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> $\left\{ \begin{array}{l} \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \text{COOH} \end{array} \right.$	I	II
C . . . . .	59·49	58·85	59·81
H . . . . .	5·39	5·89	6·01
N . . . . .	10·71	10·77	

Auch diese Substanz war dadurch, dass sie sich plötzlich zersetzt, schwer zu analysiren. Auch hier ist die engere Wahl zwischen den beiden möglichen Formeln:



nöch nicht entschieden.

Der Phenylazoglutakonsäuremonoäthylester löst sich bereits in kalter Sodasolution leicht auf. Aus verdünntem Alkohol (1:2) krystallisirt er in hellgelben Nadelchen, welche nach einmaliger Krystallisation bei 140° zu sintern anfangen, bei 144 bis 145° schmelzen und sich im Schmelzen zersetzen. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren begann das Sintern bei 145° und die plötzliche lebhaftere Zersetzung fand bei 152—153° statt. Die Verbindung wird von kaltem Alkohol bereits leicht gelöst, auch Äther und Chloroform nahmen sie sehr leicht auf. In Ligroin und Benzol ist sie sowohl in der Kälte wie in der Wärme schwer löslich. Kalter Eisessig löst eine mässige Menge, heisser mehr auf.

In concentrirter Schwefelsäure ist die Estersäure mit rothgelber Farbe löslich; beim Verdünnen mit Wasser entsteht eine Trübung, welche sich bald in gelbe Flocken auflöst. Zusatz von Bichromat-, Eisenchlorid- oder Nitritlösungen erzeugt eine vorübergehende Blaufärbung, welche bei Eisenchlorid und Nitrit bald in schmutziggrün übergeht.

Durch Condensation molekularer Mengen von Glutakonsäureester und Benzaldehyd bei Gegenwart von Natriumalkoholat wurde ein Körper erhalten, welcher, der Analyse nach zu urtheilen, kein einfaches Condensationsproduct zu sein scheint. Jedenfalls bedarf es einer grösseren Menge Materials, als mir bis jetzt zur Verfügung stand, um seine chemische Natur aufzuklären.

Als Acetaldehyd und Glutakonsäureester im Verhältniss von 1 Molekül zu 2 Molekülen gemischt und mit etwas

Dimethylamin versetzt wurden, traten die äusseren Erscheinungen der Knoevenagel'schen Condensation auf.

Da das Product im Laufe mehrerer Tage nicht fest werden wollte, wurde es mit alkoholischem Kali verseift, aber die so erhaltene Säure konnte noch nicht genügend gereinigt und noch nicht in ausreichender Menge beschafft werden, und deshalb bleibt auch ihre Aufklärung einer späteren Publication vorbehalten.