0,3402 g in 9,62 g Benzol gaben 0,590° Gefrierp.-Depression.
 0,1763 g in 24,63 g Chloroform gaben 0,077° Siedep.-Erhöhung.

	Ber.	Gef.
Molgew.	318	299,7 334,7

Die ausgeätherte wäßrige Lösung gab, nach Ansäuern, an Äther die Hauptmenge des Reaktionsproduktes (70–75 Proz. des angewandten Esters) in Form gelbroter, in Alkali und Soda löslicher Öle ab, welche mit Eisenchlorid violettblaue Färbung gaben, Permanganat reduzierten und selbst im Hochvakuum nur unter beträchtlicher Zersetzung überdestillierten, Siedep. 125,3° (1,6 mm); 163° (5 mm). Die Analysenwerte stimmten daher nur angenähert auf einen Oxalbuttersäureester, auf den die angegebenen Eigenschaften passen würden. Seine Bildung verlief gemäß dem Schema:

Die Verbindung ist isomer, aber nach ihren Eigenschaften nicht identisch mit dem früher, diese Annalen 345, 91 (1906), von mir aus dem Dibromester mit Kalilauge dargestellten β -Methyl- α -oxyglutaconsäureester $\text{COOR} - \text{CHOH} - \text{C}(\text{CH}_3) = \text{CH} \cdot \text{COOR}$, welcher unlöslich in Soda und bei gewöhnlichem Druck destillierbar ist. — Eine Oxalbrombuttersäure hatte ich außerdem, Ber. d. d. chem. Ges. 26, 762 (1893), aus Methylcyclopropendicarbonsäure mit Bromwasser dargestellt.

Über α, β -Dimethylglutaconsäure;

von Franz Feist.

(Zum Teil gemeinsam mit Paul Karl Breuer.)

Feist und Beyer¹⁾ hatten durch Methylieren des β -Methylglutaconsäureesters den cis- α, β -Dimethylglutaconsäureester (Siedep. 126–130° bei 13 mm) erhalten, welcher seitdem auf einfachere Art von Bland und Thorpe aus Isodehydracetsäureester zu bereiten gelehrt wurde. Mineralsäure verseift ihn zur trans-(„normalen“) Säure, Schmelzp. 148°, Alkalien zur cis-(„labilen“) Säure vom

¹⁾ Diese Annalen 345, 117 (1906).

Schmelzpt. 103° . Bei Wiederholung der Thorpeschen Methode fanden wir, daß vorteilhaft die zwei Atomen entsprechende Natriummenge und überschüssiges Jodmethyl anzuwenden ist, da bei Benutzung nur der halben Natriummenge zuweilen bloß Monomethylglutaconsäure-ester entsteht, bei zwei Atomen Natrium aber stets glatt der dialkylierte Ester in 75% Ausbeute. Bland und Thorpe¹⁾ geben den Siedepunkt zu 142° (20 mm); wir fanden Siedep. 10 mm = $124\text{--}125^\circ$; Siedep. 14 mm = $129\text{--}130^\circ$; Siedep. 20 mm = $139\text{--}140^\circ$ und bei gewöhnlichem Druck = $242\text{--}243^\circ$.

Die Reinheit des Esters war aus obigen Gründen stets durch Analyse zu kontrollieren.

	0,1642 g gaben	0,3693 CO ₂	und	0,1215 H ₂ O.
	0,2127 g	„	0,4797 CO ₂	„ 0,1618 H ₂ O.
	0,1438 g	„	0,3251 CO ₂	„ 0,1101 H ₂ O.
	Ber. für C ₁₀ H ₁₈ O ₄		Gef.	
C	61,69		61,34	61,50 61,66
H	8,41		8,28	8,51 8,57

Als wir den Ester nach der Methode von Henrich²⁾ aus Methylglutaconsäureester mit Natrium und Jodmethyl in Ätherlösung, wie früher schon, darstellten, erhielten wir einmal überraschenderweise Trimethylglutaconsäure-ester, welcher entsprechend der Thorpeschen Methylierungsregel³⁾ als cis- α,α,β -Trimethylglutaconsäureester anzusprechen ist (Siedep. 13 mm = $130\text{--}131^\circ$).

0,2170 g gaben 0,5046 CO₂ und 0,1711 H₂O.

	Ber. für C ₁₃ H ₂₂ O ₄	Gef.
C	63,15	63,42
H	8,77	8,82

Den Ester der trans-(normalen) Dimethylglutaconsäure haben wir aus der „normalen“ Säure (Schmelzpt. 148°)

¹⁾ Journ. chem. Soc. **101**, 1567 (1911).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 1663 (1902); Monatsh. **20**, 559 (1899).

³⁾ Thorpe u. Wood, Journ. chem. Soc. **103**, 1752 (1913).

nach Bland und Thorpe mit Alkohol und Schwefelsäure
bereitet. Siedep.₁₅ = 129—130° (nach Bland und Thorpe
Siedep.₂₁ = 141°).

Mol.-Gew.: Ber. 214

Gef. 191,6 184,9

Der Ester addiert Brom schwer; es entweicht reich-
lich Bromwasserstoff und es entstehen Öle, die sich bei
Vakuumdestillation zersetzen.

Zu *optischen Spaltversuchen* eignen sich die Alkaloid-
salze der beiden geometrisch isomeren Säuren nicht gut.
Die Brucin-, Strychnin- und Chininsalze der trans-Säure
sind leicht löslich und hinterbleiben beim Eindampfen
der Lösung als amorph erstarrende Öle; gleichfalls sind
saures und neutrales Strychninsalz und das saure Chinin-
salz der cis-Säure zu leicht löslich in Wasser, um sie
fraktioniert krystallisieren zu können. Nur das neutrale
Chininsalz der cis-Säure krystallisiert in Nadelbüscheln
von der Zusammensetzung $C_7H_{10}O_4 \cdot 2C_{20}H_{24}O_2N_2 + 6H_2O$.

0,1914 g Salz verloren bei 80° getrocknet 0,0213 an Gewicht;
das getrocknete Salz gab 0,4365 g CO₂ und 0,1125 H₂O.

	Ber. für	Gef.
6H ₂ O	11,81	11,12
C	69,63	69,98
H	7,16	7,34

Verhalten gegen Ozon.

Je nach Lage der Doppelbindung im Molekül der
geometrisch isomeren α,β -Dimethylglutaconsäuren bzw.
ihrer Ester sind bei der Spaltung der Ozonide entweder
Acetessigester und Brenztraubensäureester

oder Methylacetessigester und Glyoxylsäureester

zu erwarten. Da sich gezeigt hat, daß der Zerfall des cis- und trans-Esters in beiden Richtungen verläuft, so erweisen sich dadurch auch hier beide als Gemenge der desmotropen Verbindungen, doch überwiegt weitaus in beiden die Form mit Doppelbindung zwischen den methyltragenden Kohlenstoffatomen.

In dem bei der Spaltung entstehenden Gemenge der verschiedenen Ketonsäureester ist der Nachweis der einzelnen in diesem Falle beträchtlich erschwert. Acetessigester gibt z. B. mit Eisenchlorid eine rote, Methylacetessigester intensiv blaue Färbung. Ein Gemenge beider Ester färbt rot, und nur beim Verdünnen mit Wasser verrät sich der Methylacetessigester durch einen blauen Ton der Lösung. Ebenso: beim Erwärmen mit überschüssigem Phenylhydrazin gibt Acetessigester neben Phenylmethylpyrazolon das sich über 250° zersetzende Bis-Phenylmethylpyrazolon; Methylacetessigester kann eine analoge Verbindung letzterer Art nicht liefern. Somit ist der Nachweis des Acetessigesters in Gemengen beider Ester leichter zu führen als der des Methylacetessigesters. Ferner: Brenztraubensäureester und Glyoxylsäureester zeichnen sich beide dadurch aus, daß sie mit Phenylhydrazinchlorhydrat schon in der Kälte nach kurzer Zeit als Hydrazone krystallinisch ausfallen. Daher kann bei gleichzeitiger Anwesenheit beider in kleinen Mengen auf diesem Wege keiner für sich isoliert werden. — Der Brenztraubensäureester gibt ferner eine charakteristische Farbreaktion bei Zusatz einiger Tropfen Ammoniak und konz. Nitroprussidnatriumlösung. Die Lösung wird rasch blauviolett und auf Zusatz von Essigsäure tritt eine Vertiefung der Farbe ein. Ist aber der Brenztraubenester mit Acetessigester vermischt, so wird selbst bei Überschuß des ersteren keine Blaufärbung beobachtet, und es entsteht nur eine nicht charakteristische Rotfärbung. Im Gemenge mit Methylacetessigester wird die Nitroprussidnatriumreaktion erst rot, dann bald braun, und geht zuletzt in Grün über. — Acetessigester wurde stets

nachgewiesen; Methylacetessigester nur bei einzelnen Versuchen. Brenztraubensäureester konnte als solcher nicht für sich identifiziert werden, Glyoxylsäureester nur in Form von Oxalsäure in den wasserunlöslichen Calciumsalzen. Bemerkenswert ist, daß oft beträchtliche Mengen der neutralen Ozonidsplaltprodukte aus α,β -Dimethylglutaconsäureester bestanden. Da die Ozonisierung vollständig war, mußte sich dieser Ester aus seinem Ozonid unter Wiederherstellung der Lückenbindung neu gebildet haben. Dementsprechend konnte auch aus den löslichen Calciumsalzen die α,β -Dimethylglutaconsäure isoliert werden.

Die beiden isomeren Ester addieren Ozon nicht gerade leicht; der trans-Ester noch wesentlich schwerer als der cis-Ester. Bei Anwendung von Starkozon bleibt es dann aber nicht bei Bildung des normalen Ozonids, sondern es entstehen Perozonide, in welchen vielleicht Sauerstoff auch an die Carboxäthylgruppen angelagert ist.

Ozonspaltung des cis-(labilen) α,β -Dimethylglutaconsäureesters. 10 g in 100 g Essigester gelöster Ester wurden in Kältemischung $2\frac{1}{2}$ Tage mit *starkem* Ozon behandelt. Nach Verdampfen des Lösungsmittels im Vakuum blieb ein farbloses, in Wasser unlösliches Ozonid zurück.

0,1700 g gaben 0,2924 CO_2 und 0,1022 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_7$	für $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_8$	Gef.
C	50,38	47,48	47,20
H	6,87	6,47	6,68

Somit sind vier Atome Sauerstoff addiert worden.

Bei Behandlung mit gewaschenem schwachen Ozon ist 2—3 stündige Einwirkung pro Gramm Ester bis zur Sättigung erforderlich. Das Ozonid wird als klare Flüssigkeit in 97% Ausbeute erhalten. Es reduziert ammoniakalische Silberlösung langsam in der Wärme, Fehlingsche und Fuchsin-schwefligsäurelösung sofort in der Kälte, gab mit Silbernitrat eine in Salpetersäure lösliche Fällung, mit Calciumchlorid und Natriumacetat bloß eine

Trübung und zersetzt sich mit konz. Schwefelsäure unter Bräunung. Bei der Zersetzung durch Schütteln oder kurzes Erwärmen mit Wasser entsteht Kohlensäure, und in der wäßrigen Lösung, worin die neutralen Spaltprodukte als Öl suspendiert sind, ist Wasserstoffsuperoxyd nachweisbar. Der durch Neutralisieren mit Calciumcarbonat gefällte Niederschlag enthielt neben Oxalsäure nur noch geringe Mengen flüchtiger Säure.

Das Filtrat mit den löslichen Kalksalzen, dem die neutralen Produkte mit Äther entzogen waren, lieferte bei genauer Zersetzung mit Schwefelsäure hauptsächlich Dimethylglutaconsäure, daneben gelegentlich mit Dampf flüchtige Säure, deren Reaktionen gegen Silberlösung, Kalkwasser und Phenylhydrazin auf Glyoxylsäure deuten. — Die neutralen Öle wurden fraktioniert. Von vielen Versuchen ihrer Verarbeitung seien die folgenden herausgegriffen.

I. Fraktion 1. 40—60°, meist Äther; Jodoformreaktion.

Fraktion 2. 60—90°, keine Eisenchloridfärbung; mit salzs. p-Nitrophenylhydrazin gelbe Fällung, Schmelzp. 175°, in verd. Natronlauge kirschrot löslich.

Fraktion 3. 90—160°; rotbraune Eisenchloridfärbung, beim Verdünnen rehbraun (ähnlich dem Gemisch von Methylacetessigester und Brenztraubenester). Mit Phenylhydrazinüberschuß 2 Stunden erwärmt, erstarrt das Gemisch beim Verreiben mit Äther zu Bisphenylmethylpyrazolon (Nachweis von Acetessigester). Aus dessen Mutterlauge hinterbleibt eine sehr geringe Menge eines bei 116° schmelzenden Körpers, welcher mit Eisenchlorid keine Pyrazolblaureaktion gibt, also kein Phenylmethylpyrazolon sein kann. Seine gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure wird auf Zusatz von Bichromat oder Eisenchlorid rotviolett, was auf Gegenwart von Glyoxylsäurephenylhydrazon deutet. Andererseits ist die Verbindung in Natronlauge unlöslich und färbt sich nicht damit; dies spricht gegen Anwesenheit von Brenztraubensäureester-Phenylhydrazon. — Ein anderer Teil der Fraktion 3 gab mit p-Nitrophenylhydrazin Fällung von Methyläthylketon-p-nitrophenylhydrazon, gelbe Nadelchen, die roh bei 120° (statt 128°) schmolzen.

0,0592 g gaben 9,9 ccm Stickstoff (16°, 757 mm).

	Ber. für $C_{10}H_{12}O_3N_3$	Gef.
N	20,29	19,67

Das Methyläthylketon ist Spaltprodukt des Methylacetessigesters.

Fraktion 4. 160—235°; mit FeCl_3 wie vorige Fraktion. Mit Phenylhydrazin wurde wieder Bis-phenylmethylpyrazolon, mit essigsaurem p-Nitrophenylhydrazin das bei 215° schmelzende¹⁾ p-Nitrophenylmethylpyrazolon, welches beim Kochen mit Eisenchlorid keine Blaufärbung gibt.

0,0881 g gaben 14,9 ccm N (20°, 750 mm).

	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_3$	Gef.
N	19,18	19,44

Fraktion 5. 235—260°; die Hauptmenge war Dimethylglutaconsäureester.

II. Die nach dem Vorlauf zwischen 160—195° destillierenden fünf Fraktionen färbten sich sämtlich mit Eisenchlorid violett. Die Analysen zeigen, daß Gemenge von Acetessig- und Methylacetessigester, namentlich diesmal letzterer, vorliegen:

Fraktion 2: 160—177°. 0,2249 g gaben 0,4660 CO_2 und 0,1614 H_2O .

Fraktion 3: 177—182°. 0,1113 g gaben 0,2344 CO_2 und 0,0823 H_2O .

	Ber. für Acetessigester	Ber. für Methylacetessigester	Gef.
C	55,38	58,33	56,51 57,44
H	7,69	8,33	8,03 8,27

Mit Phenylhydrazin erwärmt lieferten diese Fraktionen ein Pyrazolon vom Schmelzp. 113—114°, während ein bereitetes Vergleichspräparat aus Methylacetessigester und Phenylhydrazin, also 1-Phenyl-3,4-dimethyl-5-pyrazolon bei 120—121° schmolz.

Ozonisierung des trans-(„normalen“) α,β -Dimethylglutaconsäureesters. In 15 g Ester, in 150 g Essigester gelöst, mußten bei gewöhnlicher Temperatur 74 Stunden lang Starkozon eingeleitet werden, bis Soda-Permanganat nicht mehr entfärbt wurde. Die Ozonisierung ging also wesentlich schwerer als beim cis-Ester. Nach Abdunsten des Essigesters blieben 15,7 g dickes Öl zurück, das beim Aufbewahren stetig an Gewicht verlor. Der Analyse nach sind im ganzen sechs Atome Sauerstoff anaddiert worden.

¹⁾ Schmelzp. 218°. — D. R. P. 61794 der Höchstler Farbwerke. *Frdl.* III, 926.

0,1322 g gaben 0,2075 CO_2 und 0,0677 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_{10}$	Gef.
C	42,56	42,81
H	5,85	5,73

15 g Ozonid, mit 120 g Wasser $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbad erwärmt, gab etwas Kohlensäure ab und löste sich bis auf wenige Öltropfen. Die Lösung gab keine Wasserstoffsuperoxydreaktion, reduzierte Fehling'sche und Silberlösung und gab starke Jodoformreaktion. Von den Fraktionen der bei gewöhnlichem Druck destillierten *neutralen Spaltprodukte* enthielten die bis 79° übergehenden Alkohol und ein wenig Aceton (Trübung mit p-Nitrophenylhydrazin). Letzteres ging hauptsächlich bis 85° über und gab starke Jodoformreaktion und dicke p-Nitrophenylhydrazonfällung (Schmelzp. 170°). In den Destillaten von $89\text{--}120^\circ$ und $140\text{--}180^\circ$ war weder Brenztraubensäure noch Glyoxylsäure durch die bekannten Reaktionen nachweisbar. Fraktion $180\text{--}200^\circ$ bestand aus Acetessigester.

0,2024 g gaben 0,4108 CO_2 und 0,1455 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3$	Gef.
C	55,38	55,35
H	7,69	7,98

Die löslichen Calciumsalze lieferten beim Zersetzen nur Essigsäure, die gefällten Kalksalze bestanden bis auf Spuren organischer Bestandteile nur aus Carbonat.

Die Spaltung des „normalen“ Esters lieferte also fast ausschließlich Acetessigester, und Aceton und Kohlensäure als dessen Bruchstücke. Der Unterschied zwischen beiden isomeren Estern ist mehr gradueller als prinzipieller Natur, und nichts läßt auf verschiedene Konstitution im Sinne des Gegensatzes der „normalen“ Formel zu der mit Doppelbindung schließen. Wenn von verschiedener Konstitution gesprochen werden darf, ist dies nur in dem Sinne zulässig, daß die Doppelbindung zwischen α,β - und β,γ -Stellung wechselt, bzw. das labile Wasserstoffatom tautomer hin- und herschwingt.