Über Cyklobutanderivate, als Polymerisationsprodukte des Dicarboxyl- glutaconsäureesters;

von

Max Guthzeit, Arno Weiss¹⁾ und Walther Schaefer.²⁾

(Aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium zu Leipzig.)

Im Jahre 1901 wurde in einer vorläufigen Mitteilung³⁾ berichtet, daß aus Dicarboxylglutaconsäureester bei jahrelanger Aufbewahrung, viel schneller aber unter dem Einfluß von Piperidin, sehr hübsche rhomboëderartige Kristalle vom Schmelzpunkt 103° gewonnen wurden, welche die gleiche prozentische Zusammensetzung des öligen Ausgangsmateriales, aber doppelte Molekulargröße hatten.

Bei der Hydrolyse mit Salzsäure konnten aus diesem Körper zwei isomere, zunächst als Biglutaconsäuren bezeichnete Verbindungen vom Schmelzpunkt 234° und vom Schmelzpunkt 197° — 198° isoliert werden.

Alkalische Mittel dagegen bewirkten Depolymerisation und führten zur bekannten Glutaconsäure. (Schmelzp. 137° .)

Als sehr überraschendes Resultat ergab sich weiter die Umwandlung des bei 103° schmelzenden bimolekularen Dicarboxylglutaconsäureesters in einen isomeren Ester vom Schmelzpunkt 87° — 88° bei einfachem Stehenlassen in benzolischer Piperidinlösung; wobei als Nebenprodukt eine gewisse Menge Malonsäureester nachweisbar war.

Entsprechend den oben angeführten Tatsachen verlief auch auch bei diesem zweiten Isomeren die Hydrolyse mit Salzsäure normal und gab eine dritte Biglutaconsäure vom Schmelzpunkt 184° , während Natriumäthylat und Alkalien wieder depoly-

¹⁾ Inaug.-Dissert. 1902.

²⁾ Inaug.-Dissert. 1907.

³⁾ M. Guthzeit, Ber. 34, 675 (1901).

merisierten und Glutaconsäure (Schmelzpunkt 137°) gewinnen ließen.

Folgende experimentell nachgewiesenen Beziehungen finden also statt:

Ferner ließ sich auch der Isaconitsäureester (Monocarboxylglutaconsäureester) durch Piperidin und auch durch Diäthylamin polymerisieren, wobei das Produkt allerdings wieder ein Öl war, dessen Nachweis, als Bimeres des Ausgangskörpers, nach den üblichen Methoden Schwierigkeiten¹⁾ bereitete, aber diese Eigenschaft dokumentierte durch die Entstehung einer vierten Biglutaconsäure vom Schmelzpunkt 207° wieder bei der Hydrolyse mit Salzsäure, während alkalische Mittel wieder Glutaconsäure lieferten.

Alle drei Esterpolymerisationsprodukte erwiesen sich den spezifischen Reaktionen gegenüber: ohne Enolcharakter, sowie von gesättigter Natur, und dementsprechend konnte auch bei den vier genannten Biglutaconsäuren keine doppelte Kohlenstoffbindung festgestellt werden.

¹⁾ Ber. 31, 2755, Anmerkung.

Im Laufe der Untersuchungen wurden ferner noch die folgenden Beobachtungen gemacht:

1. Piperidin, das für den Mono- und Dicarboxylglutaconsäureester so erfolgreich angewandte Polymerisationsmittel gibt neben dem bei 103° schmelzenden Bimerisationsprodukt stets eine stickstoffhaltige Verbindung, die einfach das in hübschen gelben Nadeln kristallisierende Piperidiniumsalz des Dicarboxylglutaconsäureesters:

vom Schmelzpunkt 94° war. Auf seine anscheinend nicht unwichtige Bedeutung, welche seine Entstehung bei dem Polymerisationsvorgang hat, kommen wir noch unten zu sprechen.

Hervorgehoben sei, daß nach unseren Versuchen Diäthylamin beim Dicarboxylglutaconsäureester nicht Polymerisation bewirkt, sondern nur das Diäthylammoniumsalz:

bildet.

Ammoniak und Anilin verursachen sowohl bei den bimeren Estern (Schmelzpunkt 103° und 88°), als auch bei den letzterwähnten Salzen: Sprengungen der Kohlenstoffkette, wie sie zuerst beim Dicarboxylglutaconsäureester mit Ammoniak von Ruhemann¹⁾ und Morrell und mit Anilin von Band²⁾ aufgefunden wurden. Beim Piperidinium- und analog auch beim Diäthylammoniumsalz ist der Vorgang, wie nachstehend, zu veranschaulichen:

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 1891, S. 743; 1892, S. 791 und 1893, S. 374.

²⁾ Ann. Chem. 285, 133 (1895).

Als naheliegendste Formulierungen der Bimerisation des Dicarboxylglutaconsäureesters würden nun, unter Berücksichtigung der oben skizzierten Eigenschaften der Polymerisationsprodukte, in Frage kommen entweder die Entstehung von Hexamethylanderivaten im Sinne der Formelbilder $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$:

oder die Vereinigung zu einem viergliedrigen Ringe, d. h. die Bildung von Cyklobutanderivaten:

beziehungsweise:

Gegen das Vorliegen eines Hexamethylenringes sprechen aber, als gewichtigste Gründe,

1. die nachgewiesene Existenz von zwei isomeren bimeren Estern und
2. die leichte Depolymerisierbarkeit der beiden Isomeren schon durch Natriumäthylat bei Zimmertemperatur.

Die Entstehung eines Cyklobutanderivates jedoch verliert ihre Auffälligkeit, wenn man den Mono- bzw. Dicarboxylglutaconsäureester als malonisierten Methylenmalonsäureester auffaßt und in Betracht zieht, wie nach Perkin¹⁾ und Bottomley, nach Zelinsky²⁾ und nach Komppa³⁾ sich der Methylenmalonester selbst ungemein leicht polymerisiert:

Übereinstimmend mit der Annahme eines solchen Polymerisationsvorganges ist nun bei den Produkten die Möglichkeit von Isomeren gegeben und die eigenartige Wirkung des Natriumäthylates wird verständlich. Die vorhandenen Methinwasserstoffatome der Malonesterreste bieten leichte Angriffstellen und nur die glatte Spaltung des Moleküls ist schließlich ein Punkt, dessen Erklärung einige Schwierigkeiten bereitet.

Bedenkt man aber, daß nach der v. Bayerischen Spannungstheorie die Kohlenstoffbindungen in den Cyklobutanderivaten als vermältnismäßig lose anzusehen sind — welche Verkettungsart hier noch durch die Anhäufung von Carboxylgruppen verstärkt sein wird — so darf man ungezwungen annehmen, daß durch den Eintritt von zwei Natriumatomen das Molekül so weit gelockert wird, um Spaltung, im umgekehrten Sinne seiner Entstehung, hervorzurufen.

Zu gunsten dieser Anschauung, daß die mehr oder weniger leichte Sprengung des Tetramethylenringes durch die daran befindlichen Gruppen bedingt ist, spricht im vorliegenden Falle das Resultat der Verseifung mit sauren Mitteln, wobei so ringfeste Säuren erhalten werden, daß selbst solche Reagentien, wie konzentrierte Salpetersäure, kaum einen Eingriff mehr hervorrufen. Ganz ähnliche Erscheinungen lehrt v. Bayer in den Abbauprodukten des Pinens kennen, wo gezeigt wird, daß die Picean-⁴⁾

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 82, 294 (1900).

²⁾ Ber. 22, 3294 (1889).

³⁾ Chem. Centralbl. 1898, II, S. 1168.

⁴⁾ Ber. 29, 2775 (1896).

Derivate je nach der Gruppierung der am Ringe befindlichen Reste große oder gar keine Neigung zur Molekülsplattung aufweisen.

Nach diesen Überlegungen und unter Hinweis auf das noch nachstehend beschriebene Tatsachenmaterial stehen wir nicht an, die schon in der vorläufigen¹⁾ Mitteilung für das Polymerisationsprodukt vom Schmelzpunkt 103° aufgestellte Konstitutionsformel:

aufrecht zu erhalten und den Ester nach der Genfer Nomenklatur zu benennen: 1, 3-Dimethylcyclobutan-1', 1', 2, 2, 3', 3', 4, 4-oktocarbonsäureoktoäthylester oder nach der gewöhnlichen Nomenklatur: Cyklobutan-1, 1, 3, 3-tetracarbonsäure-2, 4-dimalonsäureoktoäthylester.

Ob die Isomerie des zweiten Esters vom Schmelzpunkt 88° in Strukturverschiedenheit, im Sinne des vorher oben gegebenen Formelbildes, oder in stereochemischen Verhältnissen, durch Vorliegen von cis-trans Modifikationen, begründet liegt, das muß vorläufig noch dahingestellt bleiben.

Das Fehlen von enolartiger Natur in den beiden Estern darf angenommen werden: durch das Ausbleiben jeder Verfärbung mit ätheralkoholischem Eisenchlorid und die Nichtgewinnbarkeit von Kupferverbindungen.

Die gesättigte Natur dieser Cyklobutanester wurde außer mit der v. Bayerschen Oxydationsprobe noch erwiesen durch ihre Unreduzierbarkeit mittels Zinkstaub und Eisessig, ferner durch Nichtaddierbarkeit von Brom und endlich auch durch einen Bestimmungsversuch der Molekularrefraktion des bei 103° schmelzenden Esters.

Auf die Abwesenheit von Ketongruppen durfte geschlossen werden durch das indifferente Verhalten gegenüber von Hydroxylamin, Phenylhydrazin und Semicarbazidchlorhydrat.

¹⁾ M. Guthzeit, Ber. 34, 678 (1901).

Gegen das Vorhandensein lactonartiger Sauerstoffbindungen bzw. eines Brückensauerstoffatoms sprach durchaus das Verhalten gegen Alkalihydratlösungen, welche bei Zimmertemperatur nur außerordentlich langsam angreifen.

Es muß die schnelle und glatte Einwirkung von alkoholischem Natriumäthylat ihren Ausdruck finden in den nachstehenden Formelbildern:

Ähnlich ist nun auch das Verhalten gegen konzentriertes alkoholisches Ammoniak bei mehrwöchentlichem Stehen des Gemisches aufzufassen:

Analog läßt sich dann ferner die, aber erst bei 140° — 150° , mit Anilin eintretende Zersetzung formulieren:

Die Hydrolyse der beiden isomeren Ester und der polymerisierten Isaconitsäureester mit konzentrierter Salzsäure

führte, wie schon erwähnt, zu vier isomeren vierbasischen sog. Biglutaconsäuren, die als Cyklobutan-1, 3-dicarbonsäure-2, 4-diessigsäuren anzusehen sind, die zum Teil durch Darstellung von Derivaten charakterisiert wurden, über deren unterscheidende Isomerieverhältnisse aber noch nichts ausgesagt werden kann.

Der Vorgang läßt sich gegenwärtig nur einfach in nachstehender Weise veranschaulichen:

Die Verseifung mit Alkalien dagegen verläuft, unter Ringspaltung, Glutaconsäure bildend:

Zum Nachweis vorhandener Malonsäureestergruppen in dem bei 103° schmelzenden Cyklobutanester wurden Versuche angestellt, die sich bezogen: 1. auf die Gewinnung von alkylierten Substitutionsprodukten und 2. von halogenierten Derivaten bei Einwirkung von Chlor und Brom.

Wurden hierbei nun auch meistens nicht glatte Reaktionen erzielt, so konnten doch die Produkte fast immer mit der Cyklobutanformel ungezwungen erklärt werden und somit zu ihrer Bestätigung dienen.

Alkylierungsversuche mit Jodäthyl und Zink nach Hofmann¹⁾ und Daimler²⁾ zu denen bei der depolymerisierenden Wirkung des Natriumäthylats die Zuflucht genommen wurde, verliefen jedoch ebenfalls nicht ohne Ringspaltung und wird man bei der Isolierung von Diäthylmalonsäureester sich den Prozeß, wie folgt, vorzustellen haben:

und weiter:

Als Stütze für einen derartigen Reaktionsverlauf ergab ein Sonderversuch bei der Behandlung von frisch dargestelltem Dicarboxylglutaconsäureester mit Jodäthyl und Zink ebenfalls Diäthylmalonsäureester.

Die Einwirkung von Chlor ließ nachstehende Schlußfolgerungen zu. Eine Aufspaltung des Cyklobutanringes konnte nicht konstatiert werden, ebensowenig allerdings auch eine einfache Substitution der Wasserstoffatome durch Chlor, wie man sie bei der Annahme von zwei Malonsäureestergruppen hätte erwarten sollen. Alle Beobachtungen deuten darauf hin, daß der Angriff des Chlors erst gegen 125° eintritt unter Bildung von Salzsäurenebeln, aber auch unter gleichzeitiger Abspaltung von Kohlendioxyd, die natürlich mit dem Entweichen von Chloräthyl verbunden sein muß.

¹⁾ Ann. Chem. 200, 73 (1880).

²⁾ Ann. Chem. 249, 173 (1888).

So war es schwierig, zu reinen Produkten zu gelangen, da die stets zunehmende Aufnahme von Chlor zu farblosen harzartig eintrocknenden Massen führte, die es nicht gelang durch lange fortgesetzte Chlorierung zu einem einheitlichen Endprodukt zu bringen.

Unter genau eingehaltenen, im experimentellen Teile näher beschriebenen Bedingungen konnten aber schließlich doch zwei kristallinische Chlorverbindungen erhalten werden, deren Entstehung man sich nach den Gleichungen vorstellen kann:

Dem Pentachlorprodukt sub. I, welches bei 204° bis 205° schmilzt, kommt höchstwahrscheinlich die Konstitution zu:

und dem bei 178° — 180° schmelzenden Hexachlorprodukt sub. II, dessen Molekulargewicht auch kontrolliert wurde, ertheilen wir mit einiger Reserve die Konstitutionsformel:

Dieser Verlauf der Chlorierung steht nicht im Widerspruch mit dem Vorhandensein von Malonestergruppen, wenn man sich daran erinnert, daß nach Conrad¹⁾ und nach Bischoff²⁾ und nach Chlor Äthantetracarbonsäureester, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2)_2\text{—CH—CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ erst gegen 200° und dann unter gleichzeitiger Entwicklung von Kohlendioxyd angreift unter Bildung von $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2\text{—CCl}_2\text{—CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

¹⁾ Ber. 14, 618 (1881).

²⁾ Ber. 17, 2787 (1884).

Um einen weiteren Vergleichsfall noch zu haben, ließen wir Chlor auf Cyklobutan-1, 1, 3, 3-tetracarbonsäure-ester:

einwirken und konstatierten, daß hier gegen 150° nur Salzsäure, aber keine Kohlensäure sich entwickelte und schließlich ein äußerst zäher Sirup erhalten wird, dessen Chlorgehalt gut stimmte zu dem Tetrachlorprodukt:

Klarere Resultate für die Anwesenheit von Malonestergruppen im 103° -Körper durch die Bildung von normalen Substitutionsprodukten erhielten wir bei den Reaktionen mit Brom.

So gelang glatt bei Bromierung in siedender Chloroformlösung und im direkten Sonnenlicht die Darstellung eines Monobromsubstitutionsproduktes (vom Schmelzpunkt 78° bis 80°), dem zweifellos die Konstitution zukommt:

da es bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig wieder den bei 103° schmelzenden Ester zurückgab.

Als Nebenprodukt und außerdem bei Weiterbromierung des isolierten Monoproduktes entstand dann auch ein Dibrom-ester vom Schmelzpunkt 147° — 148° :

Bei Anwendung von siedender Eisessiglösung konnte ferner eine Verbindung von der Zusammensetzung: $\text{C}_{27}\text{H}_{35}\text{O}_{14}\text{Br}_5$, die

bei 215°—217° schmilzt und deren Molekulargewicht bestimmt wurde, erhalten werden.

Ihre Entstehung ist zu denken nach der empirischen Gleichung:

da entweichende Kohlensäure auch nachgewiesen wurde. Der Prozeß ist also hier in gewisser Analogie mit den Chloreinwirkungen verlaufen und darf man das Produkt mit hoher Wahrscheinlichkeit konstituieren als:

Schließlich entstanden, als Produkte noch weiter gegangener Bromierung, ebenfalls in Analogie mit den Chlorierungsversuchen, dickflüssige Öle, die nach einigen orientierenden Bromgehaltbestimmungen auf Gemische von durch Carboxäthylabspaltung stark an Brom angereicherten Verbindungen deuteten.

Sicher festgestellt ist durch diese Versuche, daß die Substitution von Brom und die Abspaltung von Carboxäthylgruppen viel langsamer erfolgt, als beim Chlor, was bei der milderen Einwirkungsart (Anwendung niedriger Temperatur und von Lösungsmitteln) leicht erklärlich ist.

Auch hier wollten wir einige Vergleichsmomente haben und ermittelten in oberflächlich angestellten Versuchen, daß beispielsweise Dicarboxylglutaconsäureester mit Brom in siedender Chloroformlösung bei zerstreutem Licht sehr glatt, ohne jede Entwicklung von Kohlendioxyd, gibt $\text{CBr}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 - \text{CH}=\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und aus dem Cyclobutan-1, 1, 3, 3-tetracarbonsäureester nur sehr allmählig das Monobromprodukt:

gebildet wird.

So ist auch aus diesen letzterwähnten Beobachtungen die Schlußfolgerung zulässig, daß in dem 103°-Körper eine verschiedene Bindungsart der Carboxäthylgruppen vorliegt, die in dem Formelbilde:

zweckentsprechenden Ausdruck findet.

Eine Reihe von Versuchen wurde noch mit den von dem bimeren Ester (Schmelzp. 103°) derivierenden isomeren Säuren: $\text{C}_6\text{H}_8(\text{COOH})_4$ vom Schmelzpunkt 197°—198° und 234° angestellt, um hierdurch auch noch neue Gesichtspunkte für ihre Cyklobutannatur zu gewinnen.

Der Einfachheit und Kostspieligkeit des Materiales wegen wurde aber dazu das diese beiden als 1,3-Dimethylcyklobutante-1', 2, 3', 4-tetracarbonsäuren:

enthaltende, zwischen 195°—220° schmelzende Gemisch verwandelt.

Konnten nun zwar auch nicht ausschlaggebenden Tatsachen für die Zulässigkeit der Cyklobutanformeln ermittelt werden, so sprachen die Ergebnisse wenigstens nicht dagegen und hatten außerdem den Erfolg, weitere überzeugende Gründe, außer den schon vorher oben erwähnten, gegen die Auffassung der Polymerisationsprodukte als Abkömmlinge eines Hexamethylenringes, also gegen die Konstitutionsformel der Tetracarbonsäuren:

beizubringen.

1. Bei dem Verhalten gegen Wasser bzw. Salzsäure bei hoher Temperatur im Rohr ergab sich eine gleiche weitgehende Bindungsfestigkeit aller vier Carboxylgruppen im Molekül, wonach ausgeschlossen erscheint, daß zwei an demselben Kohlenstoffatom sitzen.

2. Das Verhalten gegen Oxydationsmittel zeigt eine außerordentliche Beständigkeit der bimeren Säuren, was als ein wichtiges Moment für die Annahme einer Ringkonstitution des Moleküles angesehen werden darf.

3. Das Verhalten gegen heiße konzentrierte Schwefelsäure, wodurch v. Bayer¹⁾ die Hydromellithsäure überführen konnte in Prehnit, Mellophan- und Trimesinsäure:

ließ bei genauer Einhaltung des Verfahrens auch nicht einmal spurenweise Säuren des Benzols nachweisen, sondern führte völlige Verkohlung herbei.

4. Ein Versuch zur Gewinnung des den Biglutaconsäuren zugrunde liegenden Kohlenwasserstoffes durch trockene Destillation der Silbersalze gab leider kein Produkt einheitlicher Natur und zur weiteren Bearbeitung war seine Menge zu gering.

¹⁾ Ann. Chem., Suppl. 7, 1; und Ann. Chem. 166, 325.

Schließlich wurde noch versucht, auf synthetischem Wege die Cyklobutannatur der Polymerisationsprodukte nachzuweisen.

Diese Absicht zu verwirklichen gelang nicht, doch sei hier in Kürze der dabei gemachten Erfahrungen Erwähnung getan.

1. Zunächst hoffte man, eine Synthese im Sinne der folgenden Gleichung realisieren zu können:

Diese Darstellung des α, β -Dibromglutarsäureesters ging glatt vor sich, da aber weder molekulares Silber, noch Zinkstaub das Brom herausnahmen, so wurde dies mit Natrium bewerkstelligt, aber unter den bromfreien Produkten zwar nach ihrer Verseifung mit Salzsäure viel Glutaconsäure, aber keine Biglutaconsäure nachzuweisen.

2. Versuche nach dem folgenden Reaktionsschema:

versagten schon daran, daß es nicht gelang, an den Äthyl-dicarboxylglutaconsäureester, der nach Guthzeit¹⁾ und Dressel glatt darstellbar, Brom in genügender Menge zu addieren.

3. Versuche, aus einem darzustellenden Dibromsubstitutionsprodukt des Butanhexacarbonsäureesters²⁾ unter Herausnahme des Broms Ringschluß zu erzwingen im Sinne der Formeln:

mißlingen ebenfalls wegen der geringen Neigung des Butanesters, Brom substituieren zu lassen.

4. Weder Glutaconsäure, noch Aconitsäure-Maleinsäure- oder Fumarsäureester ließen sich bei Innehaltung der für den Dicarboxylglutaconsäureester in Betracht kommenden Versuchsverhältnisse mittels Piperidin oder Diäthylamin in ätherischer Mischung polymerisieren.

5. Ebenso war es nicht möglich, den Äthyldicarboxylglutaconsäureester durch Piperidin zu bimerisieren.

Diese Beobachtung ist von theoretischem Interesse für das Zustandekommen der Polymerisation insofern, als man folgern muß, daß das Vorhandensein der Enolgruppe:

eine bedeutungsvolle Rolle dabei spielt.

Die Begünstigung des Bimerisationsvorganges durch Piperidin beim Dicarboxylglutaconsäureester kann man sich nun wohl so vorstellen, daß man annimmt, es sei in dem Ester, ebenso wie beim Acetessigester, ein bestimmter Gleichgewichtszustand zwischen Enol- und Ketoform vorhanden. Durch den Zusatz von Piperidin wird nun dieser nach der Enolform hin verschoben, so daß gewissermaßen eine stete Übersättigung von Enolester in dem System hervorgerufen und dadurch die Bildung und Ausscheidung des festen bimeren Produkts, das nach

¹⁾ Ber. 23, 3181 (1890).

²⁾ Bischoff, Ber. 16, 1016 (1883).

dem obigen Versuch nur aus der Enolform entsteht, infolge einer Art katalytischer Wirkung, beschleunigt wird.

Vorübergehende Entstehung einer additionellen Piperidiniumverbindung bildet also höchstwahrscheinlich das Zwischenprodukt für den Cyklobutanester.

6. Polymerisationsversuche nach Wieland¹⁾, der mittelst Essigsäureanhydrid aus Benzylidenacetophenon ein Cyklobutanderivat gewinnen konnte:

versagten beim Glutaconsäureester.

Und ebenso wenig gelang es, durch andauernde intensive Sonnenbelichtung diesen Ester zu polymerisieren, wie das Riiber²⁾ beim Zimmtsäureester und bei der Cinnamylidenmalonsäure³⁾ gelungen war.

Anhangsweise⁴⁾ wird dann noch berichtet über Versuche, die vom Dicarboxylglutaconsäuremethylester ausgingen und in der Absicht unternommen wurden, Kenntnis zu gewinnen, ob bei der Verwendung dieses Esters in der dem Äthylester analogen Verarbeitung auf seine Polymerisationsprodukte sich Vorzüge in Beziehung auf gutes Kristallisationsvermögen, besserer Ausbeuten oder leichterer Gewinnung der betreffenden Produkte ergeben würden. Diese Erwartung traf aber nicht; zu so war beispielsweise der Aci-dicarboxylglutaconsäuremethylester auch nur ein sehr dickflüssiges Öl, das nicht zum Kristallisieren zu bringen war. Als Nachteil gegenüber der Natriumverbindung des Äthylesters ergab sich die viel leichtere Löslichkeit des entsprechenden Methylesterprodukts in Methylalkohol, wodurch seine Isolierung erschwert wurde.

Bei diesen Untersuchungen wurde gefunden, daß das sonstige Verhalten der Natrium- und ebenso der Kupferverbindungen der beiden Ester viel Ähnlichkeit zeigte, dagegen bei den Quecksilbersalzen sich bemerkenswerte Unterschiede ergaben. So konnte nachgewiesen werden, daß nur die folgende Umsetzung stattfindet:

¹⁾ Ber. 37, 1147 (1904). ²⁾ Ber. 35, 2908 (1902).

³⁾ Kohler, Chem. Centralbl. 1902, [2] S. 1047.

⁴⁾ Schäfer, Dissertat. 1907.

Die Bildung der neutralen Merkuriverbindung gelang dagegen erst über ein vorher dargestelltes Mercuriacetatprodukt:

Unterschiedlich konnte bei dem Dicarboxylglutaconsäureäthylester die Mercuriacetatverbindung gar nicht erhalten werden, sondern es entstand unter den gleichen Reaktionsbedingungen sofort die neutrale Merkuriverbindung, als ein schwach gelbgrünes Öl.

Wendet man auch einen sehr großen Überschuß von Mercuriacetat gegenüber dem Natriumester an, so gewinnt man doch als Hauptprodukt wieder die Verbindung: $\text{Hg}(\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_8)_2$ und als Nebenprodukt eine in feinen Nadeln kristallisierende Quecksilberverbindung, deren Analyse auf die komplizierte Zusammensetzung:

hindeuten würde und damit an die von E. Biilmann¹⁾ mit ungesättigten Säuren gewonnenen Hydroxymercuriadditionsprodukte erinnert.

In vollständiger Übereinstimmung mit dem Dicarboxylglutaconsäureäthylester ging auch der Methylester beim Erhitzen über nach dem Formelschema:

¹⁾ Ber. 35, 2571 (1902).

in Methoxycumalindicarbonsäuredimethylester (Schmelzpunkt 128° — 129°).

Und ebenso polymerisierte ihn Piperidin zu Cyklobutan-1, 1, 3, 3-tetracarbonsäure-2, 4-dimalonsäuremethylester:

dessen Schmelzpunkt bei 221° — 222° lag.

Experimenteller Teil.

Herstellung des Dicarboxylglutaconsäureesters.

Der nach dem Reaktionsschema sich bildende Natriumester¹⁾:

dessen Ausbeute an aus Alkohol umkristallisierter Verbindung i. D. 50 g aus 100 g Malonsäureester betrug, lieferte bei der Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure i. D. 44 g reinen Ester.

¹⁾ Conrad u. Guthzeit, Ann. Chem. 222, 249 (1883); Guthzeit und Dressel, Ber. 22, 1418 (1889); Coutelle, dies. Journ. [2] 73, 49 (1906).

Polymerisation des Dicarboxylglutaconsäureesters
durch wenig Piperidin.

Nachdem es R. Schiff¹⁾ gelungen war, mittels Piperidin die beiden tautomeren Formen des Acetessigesters zu gewinnen, lag es nahe, die Versuche auch mit dem Dicarboxylglutaconsäureester vorzunehmen, um auf diese Weise dieselben Kristalle zu erhalten, die sich nach jahrelangem Aufbewahren²⁾ aus diesem flüssigen Ester gebildet hatten und ihrem Verhalten nach anfänglich für die aus der Enolform umgewandelte echte Esterform gehalten wurden.

Nach vielen Vorversuchen, die sich besonders auf die Variierung des Mengenverhältnisses zwischen Ester und Piperidin bezogen, ergab sich als die rationellste Methode zur Darstellung des Bimerisationsproduktes, d. h. des

Cyclobutan-1, 1, 3, 3-tetracarbonsäure-2, 4-dimalon-
oktoäthylesters

das folgende Verfahren:

30 g Ester werden mit 20—25 ccm Äther gemischt und mit 25 Tropfen (ca. 0,65 g) Piperidin versetzt. Aus der gelbgefärbten und stark verdickten Flüssigkeit, die man zur gleichmäßigen Durchmischung gut durchgerührt hat, sind nun nach vier Wochen ungefähr 50% des Esters auskristallisiert und nach weiteren drei Wochen noch etwa 25—30%. Der Rest der Flüssigkeitsmasse ist jetzt äußerst verdickt und dunkel geworden und schied nun weiter keine Kristalle mehr ab. Die Untersuchung dieser Mutterlaugen steht noch aus. Die ausgeschiedenen kompakten, glasglänzenden sehr harten Kristalle werden abgesaugt, mit Äther gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert.

Die Umwandlung wurde der Zeit nach beschleunigt, wenn man die ausgeschiedenen Krstalle öfters entfernte und die Ätherlösung für sich weiter stehen ließ.

Scheidet sich infolge ungenügenden Durchmischens beim Hinzutropfen von Piperidin zur ätherischen Mischung des Dicarboxylglutaconsäureesters neben dem genannten Hauptprodukt

¹⁾ Ber. 31, 601 (1898).

²⁾ Ber. 31, 2753 (1899).

eine in feinen gelben Nadeln kristallisierende Verbindung ab, so geht auch dieses Piperidiniumsalz — wir kommen weiter unten auf seine Beschreibung zu sprechen — nach etwa 7 bis 8 Wochen vollständig in den dimolekularen Ester über.

Eigenschaften des so erhaltenen Produktes.

Es schmilzt glatt bei 103° und gibt die folgenden Analysenwerte:

1. 0,1221 g lieferten 0,0790 g H_2O und 0,2439 g CO_2 .
2. 0,1211 g lieferten 0,0738 g H_2O und 0,2420 g CO_2 .

	Berechnet für		Gefunden:
	$C_{16}H_{22}O_8$:		1. 2.
C	54,54	54,48	54,50 %
H	6,67	6,64	6,77 „

Die Analysenzahlen entsprechen also denen des Dicarboxylglutaconsäureesters.

Die Molekulargewichtsbestimmung nach der Methode der Gefrierpunkterniedrigung in Benzol aber beweist die Formel: $C_{30}H_{44}O_{16}$.

$L = 16,2756$ g	16,2756 g
$\delta = 0,0738$ g	0,1442 g
$\Delta = 0,035^{\circ}$	0,0725 $^{\circ}$
$K = 50$	50.

$$M = K \cdot \frac{\delta}{\Delta L}.$$

Berechnet:	Gefunden:
660	651 661.

Die Verbindung kristallisiert in wohl ausgebildeten triklinen Formen von gipsähnlichem Habitus¹⁾ $\infty \tilde{P} \cdot \infty P \cdot \infty P$. Die positiven Pyramiden zurücktretend. Auf $P \infty$ ca. 36° , auf oP ca. 45° Auslöschung. In Alkohol und Äther ist sie in der Kälte schwer löslich, dagegen leicht in der Hitze. Sehr leicht löst sie sich in Benzol, Aceton und Chloroform. Von Petroläther wird sie kaum aufgenommen. Leicht löslich ist sie auch in konzentrierter Schwefelsäure, aus deren Lösung beim Aufgießen auf Eis sie sich unverändert mit dem Schmelz-

¹⁾ Für diese kristallographische Notiz sei Herrn Dr. Reinisch, 1902 Assistent am mineralogischen Institut in Leipzig, auch an dieser Stelle bestens gedankt.

punkt 103° abscheidet. Bei Zusatz von einem kleinen Kristall Kaliumbichromat färbt sich die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure schön blau.

Auf das Fehlen einer Hydroxylgruppe im Molekül deuten die Nichtfärbung einer alkalischen Lösung mit ätherischem Eisenchlorid und das Nichtentstehen einer Kupferverbindung mit Kupferacetat. Seine gesättigte Natur zeigte sich an durch eine erst nach minutenlangem Stehen eintretende Entfärbung einer alkalischen Lösung des Esters versetzt mit einer natrium-carbonathaltigen Permanganatlösung und andererseits bleibt eine benzolische Lösung des Esters mit einem Tropfen Brom stundenlang unentfärbt. Beide Reaktionen sind beim Dicarboxylglutaconsäureester sofort wirksam.

Auch ein Reaktionsversuch, wobei 3 g Ester in 75 ccm Eisessig 15 Stunden lang am Rückflußkühler mit Zinkstaub erhitzt wurden, gab den unveränderten Ester zurück.

Erwähnt sei noch, daß die Verbindung beim Erhitzen im Ölbad selbst bis 260° (unter 11 mm Druck) weder destilliert, noch sonst eine Veränderung erleidet, denn die wieder erstarrte und nur etwas gelb gewordene Masse schmolz bei 103°.

Bildung von zwei Biglutaconsäuren: Cyklobutan-1, 3-dicarbonsäure-2, 4-diessigsäuren durch Hydrolyse mit Salzsäure.

5 g Ester wurden am Rückflußkühler mit 50 ccm konzentrierter Salzsäure — ein Versuch hatte gezeigt, daß 10 prozentige Salzsäure nur sehr langsam angriff — gekocht. Vorgelegtes Barytwasser zeigte alsbald die Abspaltung von Kohlensäure an. Nach etwa 50 Stunden hatte sich alles gelöst und auch das Entweichen der Kohlensäure aufgehört. Die Flüssigkeit wurde durch ein feuchtes Filter gegossen und, da Äther so gut wie nichts extrahierte, auf dem Wasserbade bis zur Kristallabscheidung eingedampft. Beim Stehenlassen im Exsikkator über Schwefelsäure und Natronkalk bei zugleich häufig wiederholtem Evacuieren wurde die Salzsäure ganz entfernt. Die Rohausbeute an kristallinischer Säure, die bei 190°—220° schmolz, betrug 1,9 g, während die Theorie nach der Gleichung:

erfordern würde 1,97 g.

Bei den Umkristallisierungsversuchen stellte sich bald heraus, daß ein Gemisch von zwei Säuren vorlag, deren Trennung mittels Aceton gelang, worin die eine Säure viel schwerer löslich sich zeigte, als die andere. Durch oft wiederholtes Behandeln, wobei die leichter lösliche Säure (Schmelzp. 197° — 198°) durch Zusatz von Petroläther ausgefällt und die schwerer lösliche mehrmals aus heißem Aceton umgelöst wurde bis zum konstanten Schmelzpunkt 234° , konnten beide analysenrein gewonnen werden.

a) Säure (Schmelzpunkt 197° — 198°).

Die erhaltenen Analysenwerte waren:

1. 0,1371 g gaben 0,0539 g H_2O und 0,2303 g CO_2 .
2. 0,1955 g gaben 0,0804 g H_2O und 0,3284 g CO_2 .

	Berechnet für	Gefunden:	
	$C_{10}H_{12}O_8$:	1.	2.
C	46,15	45,81	45,82 %
H	4,62	4,37	4,57 „.

Das Molekulargewicht, nach der Methode der Siedepunkterhöhung in Aceton bestimmt, entsprach der obigen Zusammensetzung.

I.	II.
$L = 12,7145$	14,9436 g
$\delta = 0,2016$	0,4307 g
$\Delta = 0,900^{\circ}$	$1,900^{\circ}$
$K = 16,7$	16,7.

Hieraus ergibt sich nach

$$M = K \cdot \frac{\delta}{\Delta L}.$$

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
260	294	263.

Die Säure löst sich leicht in Wasser, in Alkohol und Aceton, schwerer in Essigäther und in Eisessig, unlöslich ist sie in Äther, Petroläther und Benzol.

In mit Ammoniak neutralisierter wäßriger Lösung geben Metallsalze die nachstehenden Erscheinungen: mit Silbernitrat erhält man ein ziemlich lichtbeständiges, schleimiges farbloses Salz, mit Blei und Kadmiums Salzen eine weiße, mit Kupfer Salzen eine hellblaue, flockige Ausscheidung. Baryum- und Calciumsalze geben keine Niederschläge.

Die Titration mit n/10-Kalilauge bei Phenolphthalein als Indikator, gab Daten, die für die Vierbasizität der Säure $C_{10}H_{12}O_8$ sprechen.

Es brauchten zur Neutralisation:	Berechnet für KOH:
1. 0,1871 g = 28,7 ccm n/10-KOH	28,75 ccm
= 0,1607 g KOH	= 0,1612 g.
2. 0,1726 g = 26,55 ccm n/10-KOH	26,55 ccm
= 0,1487 g KOH	= 0,1487.

Beim Verestern mit Methylalkohol und konzentrierter Schwefelsäure wurde bei dieser Säure ein neutrales Öl erhalten, dessen Verbrennungszahlen auf entstandenem

Tetramethylester

stimmten; denn

0,2895 g gaben 0,1670 g H_2O und 0,5626 g CO_2 .

	Berechnet für $C_{14}H_{20}O_8$:	Gefunden:
C	53,13	52,99 %
H	6,39	6,46 „.

Wegen zu geringer Menge ließen sich weitere Eigenschaften des Esters nicht näher feststellen.

b) Cyklobutantetracarbonsäure (Schmelzpunkt 234°).

Diese zweite isomere Biglutaconsäure bildete aus heißem Aceton umkristallisiert ein mikrokristallinisches Pulver.

- 0,0884 g gaben 0,0865 g H_2O und 0,1490 g CO_2 .
- 0,1448 g gaben 0,0559 g H_2O und 0,2445 g CO_2 .

	Berechnet für $C_{10}H_{12}O_8$:	Gefunden:
		1. 2.
C	46,15	45,96 46,05 %
H	4,62	4,58 4,29 „.

Molekulargewichtsbestimmung nach der Methode der Siedepunkterhöhung in Wasser:

	1.	2.
L	16,8900 g	16,8900 g
δ	0,4007 g	0,6312 g
Δ	0,0425°	0,085°
K	5,2	5,2

$$\text{Nach } M = K \cdot \frac{\delta}{\Delta L} :$$

Berechnet:	Gefunden:
	1. 2.
260	290 229.

Die Löslichkeitsverhältnisse sind bis auf das unterschiedliche Verhalten gegen Aceton denen der isomeren Säure sub a) sehr ähnlich, ebenso die Art der Salzbildungen.

Das lichtbeständige amorphe Silbersalz wurde ebenfalls analysiert.

1. 0,4321 g gaben 0,0542 g H_2O , 0,2766 g CO_2 und 0,2650 g Ag.
2. 0,3686 g gaben 0,0446 g H_2O , 0,2334 g CO_2 und 0,2268 g Ag.

	Berechnet für	Gefunden:	
	$C_{10}H_8O_8Ag_4$:	1.	2.
C	17,44	17,46	17,27 %
H	1,66	1,39	1,37 „
Ag	62,79	61,33	61,26 „ (?)

Der zu geringe Silbergehalt kommt sehr wahrscheinlich von Verlusten, die durch eine plötzlich unter heftigem Aufglühen eintretende Zersetzung herbeigeführt werden.

Es wurde daher auch hier noch eine Titration mit n/10-Kalilauge und als Indikator Phenolphthalein vorgenommen, welche die erwarteten Resultate gab.

Zur Neutralisation wurden gebraucht von:

		Ber. bei Vierbasizität:
1.	0,1240 g Säure = 19,04 ccm n/10-KOH	19,07 ccm
	= 0,1066 g KOH	0,1068 g
2.	0,1121 g Säure = 17,34 ccm n/10-KOH	17,26 ccm.

Hier war der auf gleiche Weise, wie oben hergestellte Tetramethylester eine kristallinische Verbindung, die aus Äther oder Methylalkohol umkristallisiert, bei 76° — 77° schmolz.

1. 0,2298 g gaben 0,1256 g H_2O und 0,4472 g CO_2 .
2. 0,1646 g gaben 0,0936 g H_2O und 0,3193 g CO_2 .

	Berechnet für	Gefunden:	
	$C_{14}H_{10}O_8$:	1.	2.
C	53,13	53,09	52,92 %
H	6,89	6,14	6,38 „

Auffallenderweise ließ sich dieser Tetramethylester auch unverändert aus heißem Wasser umkristallisieren und bildete dann derbe lange Prismen von dem oben angegebenen scharfen Schmelzpunkt.

Entstehung von Glutaconsäure durch Verseifung des Cyklobutanester vom Schmelzpunkt 103° mit 10-prozentiger Kalilauge.

5 g Ester wurden mit 50 ccm Kalilauge am Rückflußkühler gekocht. Nach ca. 15 stündigem Erhitzen war alles in Lösung gegangen. Nun wurde mit Schwefelsäure angesäuert, wobei Kohlensäure entwich und mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des letzteren hinterblieben gelbliche Kristalle, die aus Äther nochmals umkristallisiert rein weiß wurden und bei 135° schmolzen. Die Schmelze bis auf 170° erhitzt, zeigte kein Aufperlen. Die Ausbeute betrug 1,2 g.

1. 0,0933 g gaben 0,0383 g H_2O und 0,1569 g CO_2 .
2. 0,1044 g gaben 0,0432 g H_2O und 0,1760 g CO_2 .

	Berechnet für	Gefunden:	
	$C_5H_8O_4$:	1.	2.
C	46,15	45,86	45,98 %
H	4,62	4,56	4,61 „.

Außer Schmelzpunkt und Analyse zeigte auch das Verhalten der Salze, namentlich die Schwerlöslichkeit des Zinksalzes in heißem Wasser, zweifellos das Vorliegen von Glutaconsäure an.

Rückbildung von Natriumdicarboxylglutaconsäureester aus dem Cyklobutanester (Schmelzpunkt 103°) durch Natriumäthylat.

1 g Ester wurde gelöst in 30 ccm absolutem Alkohol und dann mit 5 ccm einer 2-prozentigen Natriumalkoholatlösung versetzt. Sofort trat Gelbfärbung ein, die Mischung trübte sich und nach ca. 10 Minuten hatte sich schon ein beträchtlicher gelber Niederschlag abgeschieden. Dieser wurde abfiltriert, mit absolutem Alkohol und mit Äther ausgewaschen und betrug die Ausbeute an dem kurz im Vakuum getrockneten Produkt 0,95 g, das sich als Natriumdicarboxylglutaconsäureester auswies.

1. 0,2228 g gaben 0,0428 g $Na_2SO_4 = 0,0138$ g Na.
2. 0,3984 g gaben 0,0826 g $Na_2SO_4 = 0,0267$ g Na.

	Berechnet für	Gefunden:	
	$C_{11}H_{21}O_5Na$:	1.	2.
Na	6,53	6,23	6,72 %.

Der Rest der Natriumverbindung wurde mit Schwefelsäure zersetzt und war der dadurch gewonnene ölige Ester zweifellos Dicarboxylglutaconsäureester, denn er gab mit ätherisch-alkoholischem Eisenchlorid die charakteristische Blaufärbung und bei der Bestimmung des Molekulargewichtes, nach der Methode der Gefrierpunktserniedrigung in Benzol, das der Formel $C_{15}H_{22}O_8 = 330$ entsprechende Resultat:

1.	2
$L = 22,3156$	22,3156 g
$\delta = 0,1120$	0,1831 g
$\Delta = 0,080^\circ$	0,185 g
$K = 50$	50

$$\text{Nach } M = K \frac{\delta}{\Delta L} :$$

1.	2.
$M \quad 315$	316.

Bildung von Malonanilid und β -Anilinoäthylen- α -dicarbonsäureester aus dem Cyklobutanester (Schmelzp. 103°) durch Anilin bei 140° — 150° .

2 g Ester wurden mit 4 g Anilin ca. 10 Stunden lang bei obiger Temperatur im Ölbade erhitzt. Beim Erkalten erstarrte die Masse zu einem ziemlich festen Kristallkuchen, der mit Äther angerieben wurde. Ein großer Teil hatte sich gelöst, während ca. 0,4 g zurückblieben, die aus Weingeist umkristallisiert perlgänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 22° bildeten.

Die Analysenwerte stimmten für $CH_2(CONHC_6H_5)_2$.

0,0965 g gaben 0,0455 g H_2O und 0,2512 g CO_2 .

	Berechnet für $C_{18}H_{14}N_2O_2$:	Gefunden:
C	70,87	70,99 %
H	5,51	5,24 „.

Das ätherische Filtrat wurde zur Entfernung des überschüssigen Anilins mit verd. Schwefelsäure geschüttelt. Aus der Ätherschicht hinterblieben feine gelbe Nadelchen, die nach dem Umkristallisieren aus Weingeist bei 117° schmolzen und sich dadurch genügend als ein schon bekanntes¹⁾ Spaltungsprodukt des Dicarboxylglutaconsäureesters von der Formel:

¹⁾ Guthzeit u. Band, Ann. Chem. 285, 128 (1895).

kennzeichnen.

Bildung von Malonamid und von Aminoäthylendicarbonsäureester aus dem Cyklobutanester (Schmelzpunkt 103°) durch konzentriertes alkoholisches Ammoniak.

Eine Mischung von Ester und Ammoniaklösung blieb unter jeweiligem Durchschütteln in einem Verschlussrohr etwa 14 Tage lang stehen. Anfangs trat Lösung ein, dann Ausscheidung feiner Nadeln. Nun wurde durch einen Luftstrom Ammoniak und Alkohol verjagt und der kristallinische Rückstand mit Äther behandelt, wobei ungelöst blieb, in Nadeln kristallisiert: $\text{CH}_2(\text{CONH}_2)_2$, vom Schmelzpunkt 171° .

0,1242 g gaben 29,5 ccm N bei 18° und 758 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	27,45	27,37 %.

Und aus dem ätherlöslichen Teil wurde die von Ruhemann und Morrell¹⁾ zuerst dargestellte Verbindung: $\text{CH}(\text{NH}_2)=\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$, Schmelzpt. 56° , isoliert. Der Stickstoffgehalt wurde kontrolliert.

0,1584 g gaben 10,5 ccm N bei 18° und 753 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	7.49	7,58 %.

**Verhalten des Cyclobutanesters (Schmelzpunkt 103°)
gegen Zink und Jodäthyl: Isolierung von Dicarboxyl-
glutaconsäureester und von Diäthylmalonsäuredi-
äthylester.**

Nach dem Alkysierungsverfahren von Hoffmann²⁾ und von Daimler³⁾ wurde die Diäthylierung der beiden Malonestergruppen im Molekül des Cyklobutanesters auf folgende Weise versucht:

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 1891, S. 743 und 1892, S. 791.

²⁾ Ann. Chem. 201, 73 (1880).

⁵) Ann. Chem. 249, 173 (1880).

8 g Ester erhitzte man mit 15 g Jodäthyl und ca. 10 g schwach amalgamiertem granuliertem Zink auf dem Wasserbade am Rückflußkühler bis zu ruhigem Sieden des Jodäthyls, wobei der Ester in Lösung ging. Nach etwa zwei Stunden hatte sich die Flüssigkeit intensiv gelb gefärbt. Um die Reaktion möglichst vollständig zu machen, setzte man das Erhitzen noch ca. 22 Stunden lang fort und erhielt nun nach dem Erkalten eine gallertartige gelbgrüne Masse; die mit wasserhaltigem Äther angerührt unter heftigem Aufbrausen und bedeutender Temperaturerhöhung ein Gas (Äthan!) entweichen ließ. Nach Entfernung der unverändert gebliebenen Zinkstückchen schüttelte man das Reaktionsgemisch mit verdünnter Schwefelsäure, nahm das abgeschiedene Öl in Äther auf, wusch die Säure fort, beseitigte Jod durch kurzes Schütteln mit wenig Natriumthiosulfat und gewann nun aus dem verdunsteten Äther 7 g eines gelblichen Öles saurer Natur. Bimerer Ester war nicht mehr vorhanden. Beim Schütteln des wieder in Äther aufgenommenen Öles fiel in ziemlicher Menge eine gelbe ätherunlösliche Natriumverbindung aus. Man filtrierte von ihr ab: ca. 2,3 g. Sie gab in alkoholischer Lösung mit ätherischem Eisenchlorid intensive Blauviolettffärbung, in wäßriger Lösung mit Kupferacetat eine gelbgrüne, in Benzol lösliche Kupferverbindung. Hiernach durfte man in der Natriumverbindung: Natriumdicarboxylglutaconsäureester vermuten, was denn auch eine Metallbestimmung bestätigte.

0,2738 g gaben 0,0540 g Na_2SO_4 = 6,39 % Na.

Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{Na}$ = 6,54 % Na.

Aus dem Ätherfiltrat hinterblieben ca. 3,5 g eines neutralen farblosen Öles, das bei der Destillation unter 10 mm Druck die zwei Fraktionen übergehen ließ: Hauptmenge zwischen 130° — 135° und eine geringe Menge zwischen 195° — 210° . Die erstere Fraktion destillierte auch bei gewöhnlichem Druck glatt über zwischen 222° — 225° und sowohl durch diesen Siedepunkt, als auch durch die Analysenwerte kennzeichnete sie sich als $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\cdot\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

0,2124 g gaben 0,1720 g H_2O und 0,4725 g CO_2 .

	Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_4$:	Gefunden:
C	61,05	60,69 %
H	9,34	9,09 „

Als Schlußfolgerung ergab sich aus diesem Versuche, daß der Dicarboxylglutaconsäureester selbst — dessen primäre Entstehung hier anzunehmen war — bei der gleichen Behandlung mit Zink und Jodäthyl genau dieselben Ergebnisse würde konstatieren lassen, und dies war denn auch der Fall: der bei 220° bis 223° siedende Diäthylmalonester wurde erhalten, dagegen kein Äthylcarboxylglutaconsäureester.

Bildung vom Pentachlorprodukt $C_6Cl_5(CO_2C_2H_5)_7$, Schmelzpunkt 204°—205° und vom Hexachlorprodukt $C_6H_2Cl_6(CO_2C_2H_5)_4$, Schmelzpunkt 178°—180°, aus Cyklobutanester durch Einwirkung von Chlor.

6 g Ester wurden in einem Paraffinbad zum Schmelzen gebracht und ein nicht zu langsamer Strom von gut gereinigtem Chlor vier Stunden lang bei 130°—150° hindurchgeleitet. Bis zuletzt spaltete sich lebhaft Salzsäure und gleichzeitig auch Kohlendioxyd ab. Aus der sehr zähflüssig gewordenen Schmelze wurde das überschüssige Chlor durch einen Kohlensäurestrom verjagt und stellte das Chlorierungsprodukt nach dem Erkalten eine harte klar durchsichtige Masse dar, (7,8 g).

Aus Umkristallisationsversuchen ging hervor, daß in ihr ein Gemisch von zwei Produkten vorlag. Zu ihrer Trennung benutzte man ihr Verhalten gegen hochsiedenden Petroläther, der in der Hitze den einen Körper leichter als den anderen löst. Man filtrierte den ungelösten Anteil heiß ab, behandelte ihn nochmals in gleicher Weise und kristallisierte ihn dann zweimal aus absolutem Alkohol um. Es wurden so feine Nadelchen erhalten, die, unter geringer Erweichung gegen 200°, bei 204°—205° schmolzen.

Die folgenden Verbrennungswerte und Halogenbestimmungen wurden erhalten:

1. 0,2079 g gaben 0,0883 g H_2O und 0,3282 g CO_2 .
2. 0,1904 g gaben 0,1772 g $AgCl$.
3. 0,2106 g gaben 0,2001 g $AgCl$.

Berechnet für		Gefunden:		
$C_{27}H_{35}Cl_5O_{14}$:		1.	2.	3.
C	42,60	42,42	—	— %
H	4,65	4,76	—	— „
Cl	23,30	—	23,01	23,50 „

Dieses Produkt ist in Aceton, Benzol und Chloroform schon in der Kälte leicht löslich; dagegen in Alkohol, Eisessig und Essigester nur heiß leicht löslich, kalt schwer; in Äther und Petroläther überhaupt schwer löslich.

Aus dem Petroläther, als leichter löslicher Teil, konnte bei dem oben beschriebenen Versuche ein Produkt isoliert werden, das aus absolutem Alkohol umgelöst in hübschen kleinen Prismen kristallisierte, die bei 178° — 180° schmolzen.

1. 0,2251 g gaben 0,0781 g H_2O und 0,3096 g CO_2 .
2. 0,2327 g gaben 0,0818 g H_2O und 0,3193 g CO_2 .
3. 0,1827 g gaben 0,2687 g $AgCl$.
4. 0,2648 g gaben 0,3877 g $AgCl$.

	Berechnet für	Gefunden:			
	$C_{18}H_{22}Cl_6O_8$:	1.	2.	3.	4.
C	37,31	37,49	37,43	—	— %
H	3,84	3,91	3,95	—	— „
Cl	36,74	—	—	36,19	36,34 „.

In seinen Löslichkeitsverhältnissen schließt sich dieser Hexachlorester dem vorher beschriebenen Pentachlorester eng an, bis auf das unterschiedliche Verhalten gegen Petroläther.

Molekulargewichtsbestimmungen nach der ebullioskopischen Methode in Chloroform ergaben, daß eine Ringspaltung nicht eingetreten sein konnte.

L	$= 18,6100$ g	18,6100 g
δ	$= 0,1927$ g	0,3786 g
Δ	$= 0,060^{\circ}$	$0,114^{\circ}$
K	$= 36$	36

$$\text{Nach } M = K \frac{\delta}{\Delta L} :$$

	Berechnet für	Gefunden:	
	$C_{18}H_{22}Cl_6O_8$:	1.	2.
	579	621	642.

Bezüglich vergleichender Studien, um Rückschlüsse auf die Konstitution des Cyklobutanesters ziehen zu können, wurden noch die folgenden Versuche angestellt.

a) Einwirkung von Chlor auf Äthantetraconsäureester, $(CO_2C_2H_5)_2 - CH - CH(CO_2C_2H_5)_2$: Entstehung gechlorter Produkte unter Abspaltung von Carboxäthyl.

5 g Ester (Schmelzp. 75° — 76°) wurden bei 150° 17 Stunden lang chloriert. — Kohlensäureabspaltung war schon bei 110°

zu konstatieren —. Es resultierte ein wasserhelles zähes Öl, dessen Chlorgehalt nach dem Reinigen mit Thiosulfat und nach sorgfältigem Trocknen sich folgendermaßen ergab:

1. 0,4737 g lieferten 0,7897 g AgCl = 41,22 % Cl.
2. 0,4812 g lieferten 0,7175 g AgCl = 41,14 % Cl.

Diese Werte deuten auf das Vorliegen eines Gemisches von hauptsächlich Tetrachlorbernsteinsäureester (ber. Cl = 45,46%) und von Trichloräthyltricarbonsäureester (ber. 30,43% Cl).

b) Einwirkung von Chlor auf Tetramethylen-1, 1, 3, 3-tetracarbonsäureester,

Bildung von Tetrachlortetramethylencarbonsäureester ohne Abspaltung von Carboxäthyl.

In 6,8 g Tetramethylenester (Siedepunkt 220°—245° bei 15 mm) wurde 9 Stunden lang, von 110° langsam ansteigend, bis 150° Chlor eingeleitet, wobei anfangs lebhaft, zuletzt kaum noch merkbar Chlorwasserstoff entwich. Erhalten wurde schließlich ein äußerst zäher Sirup, der nach Behandeln mit Natriumthiosulfat usw. den für $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_8\text{Cl}_4$ stimmenden Chlorgehalt hatte,

1. 0,5242 g gaben 0,6230 g AgCl.
2. 0,4466 g gaben 0,5294 g AgCl.

Berechnet:

Gefunden:

		1.	2.
Cl	29,42	29,39	29,31 %.

Bildung des einfachen Monobromsubstitutionsproduktes $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (Schmelzp. 78°—80°) durch Einwirkung von Brom im Sonnenlicht.

Eine Lösung von 10 g Cyklobutanester in 10 g Chloroform wurde auf dem Wasserbad am Rückflußkühler im Sonnenlicht zum Sieden erhitzt. Beim Hinzulassen eines Tropfens Brom trat fast momentan unter Entweichen von Bromwasserstoff Entfärbung ein, die auch bei weiterer Zugabe von Brom anfangs schnell vor sich ging, später jedoch mehr Zeit erforderte. Als nach ca. 4 stündiger Dauer der Operation 3 g Brom hin-

zugefügt waren, beendete man den Versuch, verdunstete das Chloroform in einem trockenen Luftstrom, wusch das rückständige zähflüssige Öl in ätherischer Lösung mit Natriumthiosulfat und erhielt aus der abgehobenen Ätherschicht 11 g einer von Öl durchtränkten Kristallmasse. Beim Anreiben mit einer Alkoholäthermischung ging sie bis auf 1,15 g, die sich als das weiter unten beschriebene Dibromprodukt erwiesen, in Lösung. Der Rückstand daraus erstarrte kristallinisch und zeigte den Schmelzpunkt 70° — 80° . Man saugte unter Zuhilfenahme von wenig Alkohol und viel niedrig siedendem Petroläther ab, löste die Kristallmasse in etwas Alkohol und fügte so viel Wasser zu, daß in der Wärme noch klare Lösung bestand. Nach einiger Zeit schieden sich dann große derbe Prismen vom Schmelzpunkt 78° — 80° aus in der Menge von 7,8 g.

1. 0,3708 g gaben 0,0936 g AgBr.
2. 0,3864 g gaben 0,0964 g AgBr.
3. 0,2237 g gaben 0,1174 g H_2O und 0,3971 g CO_2 .

	Berechnet für	Gefunden:		
	$C_{80}H_{43}BrO_{16}$:	1.	2.	3.
C	48,69	—	—	48,41 %
H	5,87	—	—	5,90 „
Br	10,81	10,74	10,69	— „

Dieser Monobromester ist in den gewöhnlichen organischen Mitteln schon in der Kälte leicht löslich, schwerer in Ligroin und Amylalkohol; leicht siedender Petroläther nimmt ihn nicht auf.

Um Sicherheit zu gewinnen, daß wirklich der Brom Eintritt ohne gleichzeitige Abspaltung einer Carboxäthylgruppe stattgefunden hatte, wurde die Rückgewinnung des Cyklobutanesters durch Reduktion versucht, die auch gelang.

Zu diesem Zweck wurden 2 g Monobromester in 100 ccm Eisessig gelöst und 10 Stunden lang am Rückflußkühler auf dem Sandbad unter allmählicher Zugabe von Zinkstaub (20 g) erhitzt. Nach dem Abfiltrieren der Flüssigkeit verdünnte man mit der 5—6fachen Menge Wasser und ließ zur vollständigen Abscheidung des ausgefallenen weißen Körpers über Nacht stehen. Man gewann so 1,65 g = 92% vom angewandten Monobromester in Form des ursprünglichen Cyklobutanesters mit dem scharfen Schmelzpunkt 103° zurück.

Bildung des Dibromsubstitutionsproduktes $C_4H_2Br_2$ ($CO_2C_2H_5$)₈ (Schmelzp. 147° — 148°) durch Einwirkung von Brom im zerstreuten Tageslicht.

6 g Cyklobutanester (Schmelzp. 103°) wurden in 15 ccm Chloroform gelöst und zu der am Rücklaufkühler auf dem Wasserbade siedenden Flüssigkeit im zerstreuten Tageslicht Brom hinzutreten gelassen. Es entwichen bald Nebel von Bromwasserstoff, ohne daß die Substitution jedoch lebhaft vor sich ging; gleichzeitig spaltete sich langsam, aber andauernd Kohlensäure ab. Nachdem man 9 Stunden lang mit Brom in stetem Überschuß eingewirkt hatte, resultierte nach dem Entfernen des Chloroforms, Reinigen des Rückstandes, wie früher, ein äußerst zähes, geringe kristallinische Bestandteile enthaltendes Öl, welch letztere beim Anreiben mit Alkohol ungelöst in der Menge von 1,25 g zurückgeblieben. Das nach dem Verdunsten des alkoholischen Filtrates zurückgewonnene Öl lieferte bei erneuter ca. 7 stündiger Bromierung in 10 ccm Chloroform nochmals 0,6 g der festen Verbindung. Weitere erschöpfende Einwirkung bis 80 Stunden lang, wobei bis zuletzt Abspaltung von Bromwasserstoff und Kohlensäure bemerkbar war, lieferte nur sirupöse Öle, aus denen reine Produkte nicht isoliert werden konnten.

Das kristallinische Produkt aber, das, aus heißem Alkohol umgelöst, beim Erkalten in schön ausgebildeten schräg abgeschnittenen Prismen sich abschied, schmolz bei 147° — 148° und lieferte dem Dibromsubstitutionsprodukt entsprechende Analysenwerte.

1. 0,2118 g gaben 0,0903 g H_2O und 0,3394 g CO_2 .
2. 0,2071 g gaben 0,0924 g H_2O und 0,3310 g CO_2 .
3. 0,3766 g gaben 0,1700 g AgBr.

	Berechnet für	Gefunden:		
	$C_{36}H_{48}Br_2O_{16}$:	1.	2.	3.
C	43,99	43,72	43,60	— %
H	5,18	4,77	5,02	— „
Br	19,54	—	—	19,23 „

Dieser Dibromester löst sich leicht in Aceton, Benzol und Chloroform, schwer in Äther, nur in der Wärme in Alkohol, Eisessig, Amylalkohol und Essigester, fast gar nicht in Ligroin, Petroläther und Tetrachlorkohlenstoff.

Für seine Konstitution ist bedeutungsvoll, daß auch er bei der Reduktion mittels Zinkstaub in Eisessiglösung die Muttersubstanz vom Schmelzpunkt 103° zurückbildete.

Wie schon oben gesagt, konnte aus dem Monobromprodukt, Schmelzp. 78° – 80° , durch weitere Bromierung in Chloroform auch der Dibromester, allerdings stets nur neben viel zähem, höher bromiertem Öl, erhalten werden.

Entstehung eines pentabromierten Produktes:
 $C_6Br_5(CO_2C_2H_5)_7$ (Schmelzp. 215° – 217°) aus dem Cyklobutanester bei Abspaltung eines Carboxäthyls.

Ließ man in eine am Rückflußkühler siedende Lösung von 3 g Ester in 5 ccm Eisessig Brom allmählich zutropfen, so trat unter starker Bromwasserstoffentwicklung stets nach wenigen Minuten Entfärbung ein. Durch Vorlegen von Barytwasser mit vorgeschalteter Waschflasche zur Absorption des Bromwasserstoffes konnte man wieder deutlich Kohlendioxydabspaltung nachweisen. Als man nach 8 stündiger Bromierung erkalten ließ, kristallisierte über Nacht ein Körper aus, der abfiltriert, mit Äther gewaschen und aus Eisessig mehrmals umkristallisiert hübsch ausgebildete Prismen vom Schmelzp. 215° – 217° bildete.

Daneben wurde aus dem Eisessigfiltrat durch Ausschütteln mit Äther und Sodalösung usw. noch etwas Dibromid (Schmelzpunkt 147° – 148°) und verhältnismäßig viel von den höher bromierten Ölen erhalten.

Analyse und Molekulargewichtsbestimmung lassen keinen Zweifel über die Formel $C_{27}H_{35}O_{14}Br_5$.

1. 0,2861 g gaben 0,0920 g H_2O und 0,3426 g CO_2 .
2. 0,2440 g gaben 0,0806 g H_2O und 0,2937 g CO_2 .
3. 0,1866 g gaben 0,1760 g AgBr.
4. 0,1486 g gaben 0,1418 g AgBr.

	Berechnet für	Gefunden:			
	$C_{27}H_{35}O_{14}Br_5$:	1.	2.	3.	4.
C	32,96	32,64	32,83	—	— %
H	3,59	3,60	3,69	—	— „
Br	40,66	—	—	40,14	40,58 „.

Die Bestimmung des Molekulargewichts nach der ebullioskopischen Methode in Chloroform gab die Werte:

	1.	2.
L	$= 20,2710 \text{ g}$	$20,2710 \text{ g}$
δ	$= 0,2066 \text{ g}$	$0,4203 \text{ g}$
Δ	$= 0,039^\circ$	$0,078^\circ$
K	$= 36$	36

$$M = K \frac{\delta}{\Delta L}.$$

Berechnet:

983

Gefunden:

1.	2.
941	957.

Dieser Pentabromester ist zerfließlich in Chloroform, leicht löslich in Aceton und Benzol, schwer löslich auch in der Hitze in Alkohol und in Äther, unlöslich in Ligroin.

Der obigen Formel entsprechend wurde bei der Behandlung dieses Produkts mit Zinkstaub und Eisessig der bei 103° schmelzende Cyklobutanester nicht wieder erhalten. An seiner Stelle bekam man ein Öl, das selbst nach 24 stündiger Behandlung nicht ganz bromfrei war.

Nur orientierend angestellte Versuche ergaben, daß frisch dargestellter Dicarboxylglutaconsäureester (12 g), gemischt mit 10 ccm Chloroform und in die siedende Flüssigkeit bei zerstreutem Tageslicht Brom tropfenweise zugesetzt, Bromwasserstoff entwickelte. Nach 8 stündiger Behandlung war dies nicht mehr der Fall und wurde nun bei der üblichen Aufarbeitung des Reaktionsgemisches ein leichtflüssiges ungesättigtes Öl erhalten, das im Durchschnitt einen Gehalt von 20,69% Brom hatte, also in der Hauptsache einem Monobromsubstitutionsprodukt:

mit theoretisch 19,54% Brom entsprach, das durch eine geringe Menge Bromadditionsprodukt verunreinigt war.

Ferner zeigte sich bei dem Bromierungsversuch des Cyklobutan-1, 1, 3, 3-tetracarbonsäureester (5 g) in 10 ccm siedendem Chloroform bei 10 stündiger Einwirkung, daß die am Ringkohlenstoff sitzenden Wasserstoffatome viel schwieriger substituiert werden, da das hier erhaltene ölige Produkt nach den Bromwerten:

1. 0,3834 g gaben 0,1445 g AgBr = 16,04 % Br,
2. 0,3497 g gaben 0,1342 g AgBr = 16,33 % Br,

nur war

und zwar noch nicht voll bromiert, wo verlangt wird 18,89% Br.

Umwandlung des Cyklobutan-1', 1', 3, 3-tetracarbonsäure-2, 4-dimalonsäureesters (Schmelzp. 103°) in sein Isomeres (Schmelzp. 87°—88°) durch Piperidin.

Anschließend an die vorher beschriebenen Einwirkungen von Ammoniak und Anilin auf den Cyklobutanester (Schmelzpunkt 103°) wurde nun auch das Piperidin geprüft und offenbarte dadurch die oben erwähnte merkwürdige Reaktion, deren Mechanismus noch durchaus unaufgeklärt bleibt.

Folgendes Verfahren wurde eingehalten:

5 g Ester wurden in 20 ccm Benzol gelöst und mit 30 Tropfen (ca. 0,75 g) Piperidin versetzt. Hierbei war bis auf eine geringe Gelbfärbung des Gemisches keine Veränderung wahrnehmbar. Die Lösung blieb nun etwa 14 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur luftabgeschlossen sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit wurde das Benzol im trockenen Luftstrom abgedunstet, wobei ein dickflüssiges, stark nach Piperidin riechendes Öl hinterblieb. Das Piperidin ließ sich durch längeres Stehen (1—2 Tage) im evakuierten Exsikkator über Schwefelsäure entfernen. Nachdem sich der Geruch der genannten Base verloren hatte, war der größte Teil des Oles zu Kristallen erstarrt, während der noch flüssige jetzt deutlich nach Malonester roch. Die Kristalle wurden abgesaugt und aus Äther umgelöst. Sie zeigten die Form flacher Tafeln und schmolzen bei 87°—88° (Ausbeute 2,8 g) und erwiesen sich stickstofffrei.

Die Analyse ergab die unveränderte prozentische Zusammensetzung des Ausgangsmaterials.

1. 0,1208 g lieferten 0,0699 g H₂O und 0,2407 g CO₂.
2. 0,1414 g lieferten 0,0835 g H₂O und 0,2811 g CO₂!

	Berechnet für	Gefunden:	
	C ₈ H ₈ O ₁₀ :	1.	2.
C	54,54	54,34	54,22 %
H	6,67	6,48	6,56 „

Die Molekulargewichtsbestimmung nach der Methode der Gefrierpunkterniedrigung in Benzol bestätigte das Vorliegen des Isomeren.

	1.	2.	3.
$L =$	20,6404 g	20,6404 g	22,1016 g
$\delta =$	0,1222 g	0,2472 g	0,0892 g
$A =$	0,050°	0,100°	0,030°
$K =$	50	50	50.

$$\text{Nach } M = K \frac{\delta}{AL}.$$

Berechnet:

Gefunden:

660

1.
5872.
5983.
671.

Dieses zweite Bimere des Dicarboxylglutaconsäureesters war leicht löslich in Äther, Alkohol und Benzol, in den beiden ersten Lösungsmitteln bedeutend leichter, als sein bei 103° schmelzendes Isomeres.

Das oben erwähnte nach Malonester riechende Öl wurde, da seine Menge zum Destillieren zu gering war, wie folgt gereinigt. Es wurde mit etwas absolutem Alkohol gemischt und im Überschuß mit einer alkoholischen Natriumalkoholatlösung versetzt. Die weiße Natriumverbindung, welche sich, besonders auf Ätherzusatz, ausschied, wurde abfiltriert, mit Äther gewaschen, und dann mit Schwefelsäure zerlegt. Das sich ausscheidende Öl wurde von Äther aufgenommen, nach dem Verdunsten desselben sorgfältig getrocknet und erwies sich der Analyse nach, als Malonsäureester.

0,1609 g gaben 0,1097 g H₂O und 0,3099 g CO₂.

	Berechnet für C ₇ H ₁₂ O ₄ :	Gefunden:
C	52,50	52,52 %
H	7,50	7,57 „.

Das Vorliegen dieser Verbindung wurde weiter bewiesen durch sein Erhitzen mit Anilin, wobei das bei 222° schmelzende Malondianilid entstand.

Das weitere Studium dieses Isomeren vom Schmelzp. 87° bis 88° läßt es zweifellos, daß auch in ihm ein Cyklobutanderivat von einer Konstitution vorliegt, die der des bei 103° schmelzenden Isomeren sehr nahe steht, worauf schon bei dem einleitenden Teil dieser Abhandlung hingewiesen ist.

Ganz analog dem bei 103° schmelzenden Cyklobutanester erweist sich sein Isomeres vollkommen gesättigter Natur, denn Brom und ebenso alkalische Permanganatlösung lassen es unver-

ändert. Es gibt keine Kupferverbindung und mit ätherischem Eisenchlorid in alkalischer Mischung keine Blaufärbung.

Bildung einer dritten isomeren Cyklobutandicarbon-di-essigsäure:

Schmelzp. 184°) durch Hydrolyse des Cyklobutanesters (Schmelzp. 88°) mit Salzsäure.

7 g Ester wurden mit 70 ccm konzentrierter Salzsäure übergossen und ca. 50 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Nach dieser Zeit hatte die zuerst nachgewiesene Abspaltung von Kohlensäure aufgehört. Die weitere Behandlung erfolgt genau, wie vorher bei der Hydrolyse des 103° -Cyklobutanesters beschrieben wurde. Die eingedampfte Masse wurde von Salzsäure befreit durch Stehenlassen im Vacuum über Schwefelsäure und Natronkalk. Die aus Aceton umkristallisierte Säure schmolz bei 184° .

Analyse und Molekulargewichtsbestimmung bestätigten die Formel: $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8$.

1. 0,1532 g gaben 0,0620 g H_2O und 0,2600 g CO_2 .
2. 0,1493 g gaben 0,0623 g H_2O und 0,2514 g CO_2 .

	Berechnet für	Gefunden:	
	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8$:	1.	2.
C	46,15	46,28	45,92 %
H	4,62	4,49	4,64 „

Bestimmung des Molekulargewichts nach der ebullioskopischen Methode in Aceton.

	1.	2.
L	$14,6696 \text{ g}$	$14,6696 \text{ g}$
δ	$0,4946 \text{ g}$	$0,9382 \text{ g}$
Δ	$0,170^\circ$	$0,350^\circ$
K	$16,7$	$16,7$

$$\text{Nach } M = K \frac{\delta}{\Delta L} = \begin{matrix} 1. & 2. \\ 330 & 274. \end{matrix}$$

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8$: 260.

Diese Säure, die also isomer ist den Säuren vom Schmelzpunkt 198° und 234° , ist leicht löslich in Wasser und in Al-

kohol, schwerer löslich in Aceton, Essigäther und Eisessig, fast unlöslich in Äther, Benzol und Petroläther. In der Art der Salzbildungen konnten kaum Unterschiede gegenüber den obengenannten Isomeren konstatiert werden.

Die Titration mit n/10-Kalilauge (Indikator: Phenolphthalein) ergab auch hier die Vierbasizität beweisende Daten.

Entstehung von Glutaconsäure durch Verseifung des Cyklobutanesters vom Schmelzp. 88° mit 10prozentiger Kalilauge.

Durch 15 stündiges Kochen von 2 g Ester mit 20 ccm Lauge wurde genau auf demselben Wege, wie oben beschrieben, Glutaconsäure erhalten, die aus Äther umkristallisiert bei 135° schmolz, beim Erhitzen auf 170° keine Kohlensäure abgab und auch das in heißem Wasser schwer lösliche Zinksalz gab.

Rückbildung von Natriumdicarboxylglutaconsäureester aus dem Cyklobutanester (Schmelzp. 88°) durch Natriumäthylat.

Die Behandlungsweise und die beobachteten Erscheinungen waren auch hier die gleichen, wie beim 103° -Ester.

Aus 1 g Ester wurden isoliert mittels 30 ccm absolutem Alkohol und 5 ccm Natriumäthylat (einer Lösung von 1 g Natrium in 50 ccm Alkohol) bei Zusatz von Äther 0,85 g einer gelben Natriumverbindung; von der

0,3607 g gaben 0,0709 g $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 0,0229$ g Na.

	Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_8\text{Na}$:	Gefunden:
Na	6,53	6,35 %.

Durch Zersetzung mit Schwefelsäure wurde der ölige Dicarboxylglutaconsäureester erhalten, mit Eisenchlorid in Ätheralkoholmischung die charakteristische Blaufärbung gebend und bei Behandlung mit einer Spur Piperidin in Äthermischung natürlich wieder den 103° -Ester bildend.

Bildung des Piperidiniumsalzes (Schmelzp. 94°) vom Dicarboxylglutaconsäureester, $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_8(\text{NC}_5\text{H}_{11})$, durch Einwirkung von viel Piperidin auf diesen Ester.

Läßt man äquimolekulare Gewichtsmengen dieser beiden Reagenzien ohne Lösungsmittel auf einander wirken, so färbt

sich unter gleichzeitiger starker Erwärmung das ganze Gemisch rotgelb und erstarrt bald zu einer aus hübschen gelben Nadeln bestehenden Masse. Nach dem Umkristallisieren aus Äther schmilzt das Produkt bei 94°. Die Ausbeute ist eine quantitative im Sinne der Gleichung:

1. 0,1453 g gaben 0,1045 g H_2O und 0,8084 g CO_2 .
2. 0,1748 g gaben 0,1256 g H_2O und 0,3709 g CO_2 .
3. 0,2435 g gaben 7,8 ccm N bei 14° und 746 mm.

Berechnet für		Gefunden:		
$\text{C}_{20}\text{H}_{33}\text{O}_8\text{N}$:		1.	2.	3.
C	57,88	57,88	57,87	— %
H	7,94	7,98	7,98	— „
N	3,37	—	—	3,70 „

Die Verbindung löst sich leicht in Alkohol, Benzol und Chloroform, ist schwer löslich in Äther und unlöslich in Petroläther. Ferner löst sie sich in wenig Wasser klar, aber bei Zusatz von mehr Wasser trübt sich die Lösung bald unter teilweiser Dissoziation. Säuren scheiden aus der Lösung unveränderten Dicarboxylglutaconsäureester ab. Mit löslichen Metallsalzen erhält man stickstofffreie Niederschläge, d. h. die schon bekannten Enolsalze des Dicarboxylglutaconsäureesters. Silbernitrat gibt zunächst keinen Niederschlag, bewirkt aber bald Dunkelfärbung und Abscheidung eines Silberspiegels. Analysiert wurde noch das mittels Kupferacetat dargestellte grüne neutrale Salz: $\text{Cu}(\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{O}_8)_2$.

1. 0,2376 g gaben 0,0262 g CuO = 0,0209 g Cu.
2. 0,3540 g gaben 0,0384 g CuO = 0,0312 g Cu.

Berechnet:		Gefunden:	
		1.	2.
Cu	8,74	8,81	8,81 %

Es war nun von Interesse zu wissen, ob dieses Piperidiniumsalz als ein Zwischenprodukt bei der Bildung des Polymerisationsproduktes vom Schmelzp. 103° zu betrachten sei. Dies scheint nun in der Tat der Fall zu sein, denn setzt man zu dem Dicarboxylglutaconsäureester, statt des Piperidins, etwas von diesem Salz hinzu, so bildet sich auch nach längerem Stehen der Cyklobutanester.

consäureester. Bei dieser Gelegenheit wurde aber gefunden, daß man diesen letzteren Ester auf die gleiche Weise direkt aus dem Dicarboxylglutaconsäureester in lohnender Ausbeute erhalten kann, worüber an anderer Stelle berichtet werden soll.

Umwandlung des Isaconitsäureesters in sein Bimeres: $C_{24}H_{34}O_{12}$ (flüssig) durch wenig Piperidin oder auch durch Diäthylamin.

Die Konstitution des Produktes muß, in Analogie mit dem aus Dicarboxylglutaconsäureester entstandenen, folgende sein:

In einer vorläufigen Mitteilung¹⁾ wurde schon über diese, entweder durch jahrelanges Stehenlassen des Esters oder schneller durch Einfluß von Piperidin, herbeigeführte Reaktion berichtet, damals aber, der zweifelhaft ausgefallenen Molekulargewichtsbestimmungen wegen und da die Erfahrungen bezüglich des bimeren Dicarboxylglutaconsäureesters noch fehlten, das erhaltene Produkt für ein einfach Isomeres des Isaconitsäureesters gehalten.

Die dann aber sicher nachgewiesene Bimolekularität des durch Hydrolyse mittels Salzsäure aus diesem Produkt gewonnene Säure, einer vierten Biglutaconsäure, hat auch volle Klarheit über die Natur der Muttersubstanz geschaffen.

Die Polymerisation des Isaconitsäureesters durch Piperidin wurde, wie folgt, vorgenommen: 10 g Ester (Siedep. 173° bei 12 mm) wurden mit 4—5 Tropfen Piperidin versetzt, wobei starke Erwärmung, sichtliche Verdickung und Gelbrotfärbung eintrat. Nach mehrtägigem Stehen war mit Eisenchlorid keine Blaufärbung mehr bemerkbar. Jetzt wurde mit Äther gemischt, das Piperidin mit verdünnter Schwefelsäure entfernt und die Ätherschicht mit Wasser gewaschen. Nach Verdunsten des Äthers hinterblieb ein dickflüssiges Öl. Die Ausbeute war nahezu quantitativ.

¹⁾ M. Guthzeit, Ber. 31, 2753 (1898).

0,2991 g gaben 0,1840 g H_2O und 0,6090 g CO_2 .

	Berechnet für $C_{10}H_{12}O_3$:	Gefunden:
C	55,81	55,53 %
H	6,79	6,83 „

Feste stickstoffhaltige Salze, wie beim Dicarboxylglutaconsäureester, konnten hier nicht gewonnen werden.

Bildung einer Cyklobutan-1, 3-dicarbonensäure-2, 4-diessigsäure (Schmelzp. 207°) durch Hydrolyse mit Salzsäure.

5 g des flüssigen bimeren Isaconitsäureesters wurden mit 50 ccm 10 prozentiger Salzsäure am Rückflußkühler gekocht. Hierbei konnte man mittels vorgelegten Barytwassers sehr bald Abspaltung von Kohlensäure wahrnehmen, die nach 20 bis 25 Stunden beendet war. Nun wurde durch ein feuchtes Faltenfilter gegossen und auf dem Wasserbade bis zur Kristallisation eingeeengt, denn auch hier ließ sich nichts in Äther aufnehmen. Die sich beim Erkalten ausscheidende Säure wurde aus Wasser umkristallisiert und schmolz bei 207° unter Zersetzung. Sie besaß die Form hübsch ausgebildeter Prismen.

- 0,2235 g gaben 0,0928 g H_2O und 0,3787 g CO_2 .
- 0,2352 g gaben 0,0961 g H_2O und 0,3975 g CO_2 .

	Berechnet für $C_{10}H_{12}O_3$:	Gefunden:	
		1.	2.
C	46,15	46,21	46,09 %
H	4,62	4,61	4,65 „

Die Berechtigung für die doppelte Molekularformel der Glutaconsäure ergab sich aus dem Resultate der Bestimmung nach der ebullioskopischen Methode in Wasser.

L	$= 20,1478$ g	20,1478 g
δ	$= 0,6510$ g	1,1511 g
A	$= 0,075^\circ$	0,125°
K	$= 5,2$	5,2

$$M = K \cdot \frac{\delta}{A L} = 224. \quad 237.$$

Berechnet für $C_{10}H_{12}O_3 = 260$.

Die Vierbasizität ergab sich aus der Titration mit n/10-Kalilauge (Indikator: Phenolphthalein).

Zur Neutralisation brauchten:	Berechnet für
1. 0,1015 g Säure $= 15,63$ ccm n/10-KOH.	$C_{10}H_{12}O_3$: 4 KOH $= 15,62$ ccm.
2. 0,1048 g Säure $= 16,17$ ccm n/10-KOH.	$C_{10}H_{12}O_3$: 4 KOH $= 16,05$ ccm.

In Wasser und Alkohol ist die Säure leicht, in Aceton und Essigäther schwerer löslich; in Äther, Benzol und Petroläther unlöslich. In der Bildung ihrer Salze entspricht sie den isomeren Säuren vom Schmelzp. 198° , 234° und 184° , ebenso zeigt sie auch gesättigte Natur, wie jene.

Erwähnt sei hier, daß H. v. Pechmann¹⁾ bei einem Kondensationsversuch von Glutaconsäure- und Ameisensäuremethyl-ester einen Biglutaconsäureester erhielt, der bei der Hydrolyse eine ebenfalls in Prismen bei 207° schmelzende Biglutaconsäure lieferte, so daß man diese Säure mit der oben beschriebenen als identisch ansehen darf.²⁾

Entstehung von Glutaconsäure durch Verseifung des flüssigen Bi-isaconitsäureesters durch 10 prozentige Kalilauge.

Unter genauer Einhaltung des Verfahrens, wie vorher bei den bimeren Dicarboxylglutaconsäureestern vom Schmelzpunkt 103° und 88° beschrieben wurde, gelang es auch hier, die bei 135° schmelzende Glutaconsäure zweifellos nachzuweisen, so daß der Prozeß der Verseifung nach folgendem Formelschema vor sich gegangen sein muß:

Einige ergänzende Angaben über Versuche zur Konstitutionsaufklärung der Biglutaconsäuren (Cyklobutan-1, 3-dicarbonensäuren-2, 4-diessigsäuren).

Verhalten der Säuren vom Schmelzp. 197° — 198° und 234° gegen Oxydationsmittel.

Mit konzentrierter Salpetersäure konnten sie eingedampft werden, ohne daß ein Eingriff erfolgte.

Alkalische Permanganatlösung wirkte bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein. Als 1—2 g Säure bei 40 g mehrere Tage

¹⁾ Ber. 32, 2301 (1899) und Ber. 33, 3323 (1901).

²⁾ Bemerkung: Durch die liebenswürdigen Bemühungen, für die ich auch an dieser Stelle bestens danke, wurde mir dann auch noch von Hrn. Dr. Julius Obermiller, einem Schüler E. v. Pechmanns, eine Probe dieser Säure zur Verfügung gestellt, deren vergleichendes Studium mit unserer Säure die Annahme der Identität außer Zweifel stellte.

lang mit diesem Oxydationsmittel behandelt wurden, war die Zersetzung anscheinend zu weit vorgeschritten, denn Spaltungsprodukte ließen sich nicht fassen.

Auch mit Wasserstoffsuperoxyd und mit Natriumhypochlorit und mit schmelzendem Kalihydrat konnten bisher keine besseren Resultate erhalten werden.

Des vergeblichen Versuches, durch die trockene Destillation der Silbersalze (19 g), gemischt mit 15 g ausgeglühtem Quarz, und bei Durchleitung eines getrockneten Kohlensäurestromes zu charakterisierbaren Kohlenwasserstoffen zu gelangen, ist schon im einleitenden Teil Erwähnung getan, so soll die nähere Aufarbeitung auch nicht beschrieben werden.

Nachweis der gesättigten Natur des Polymerisationsproduktes vom Schmelzp. 103° durch die Bestimmung der Molekularfraktion dieses Esters.

Die Bestimmung der Dichte (mittels Ostwalds Pyknometer) und des Brechungsindex in benzolischer Lösung bei $17,5^{\circ}$ (mit dem Pulfrichschen Totalrefraktometer für Natriumlicht gemessen) ergab:

$$n_{D17,5^{\circ}} = 1,4970 \text{ und } d_{17,5^{\circ}} = 0,9256.$$

Es waren 4,4772 g reinster Ester gelöst in 21,2784 g thiophenfreiem Benzol.

Hieraus berechnet sich nach der Lorenz-Lorentzschen Formel die spezifische Refraktion der Lösung:

$$\frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} = \frac{1}{d_1} \text{ zu } 0,3161.$$

Das angewandte Lösungsmittel zeigte:

$$n_{D17,5^{\circ}} = 1,5012 \text{ und } d_{17,5^{\circ}} = 0,8926.$$

Bezeichnen n_1 und d_1 Brechungsindex bzw. Dichte der benzolischen Esterlösung, n_2 und d_2 des Lösungsmittels, n und d den unbekannten Brechungsindex bzw. die unbekannte Dichte des Esters und p den Prozentgehalt des gelösten Stoffes in der Lösung (er berechnet sich zu $17,383\%$) so erhält man nach der Gleichung:

$$\frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} \cdot \frac{1}{d_1} = \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2} \cdot \frac{1}{d_2} \cdot \frac{100 - p}{100} + \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d} \cdot \frac{p}{100}$$

für die spezifische Refraktion des Esters = 0,23125. Da das Molekulargewicht ($C_{30}H_{44}O_{16}$) beträgt 660,44, so folgt daraus eine Molekularfraktion = 152,73. Andererseits ergibt sich unter Annahme einer Strukturformel ohne doppelte Kohlenstoff-

bindung, wenn man die von Conrady¹⁾ für Natriumlicht berechneten Atomrefraktionen der Rechnung zugrunde legt, eine Molekularrefraktion von 153,03.

Die ziemlich gute Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung schließt das Vorliegen einer ungesättigten Verbindung mit Gewißheit aus.

Versuche mit Dicarboxylglutaconsäuretetramethylester.

Darstellung der Natriumverbindung.

34,9 g Natrium wurden gelöst in 600 ccm über Calciumoxyd entwässertem Methylalkohol, nach dem Erkalten dann zugefügt 100 g malonsaures Methyl, umgeschüttelt, und nun ein Überschuß von Chloroform (50—60 g) zugegeben. Nachdem sich die Reaktion im heißem Wasserbad vollzogen hatte, filtrierte man vom ausgeschiedenen Kochsalz (gef.: 39,22% Na und 60,46% Cl; bew.: 39,40% und 60,60%) heiß ab und ließ das Filtrat zur Abscheidung der Natriumverbindung in offenen Schalen stehen. Es zeigte sich aber bald, daß wegen der ziemlich bedeutenden Löslichkeit des Natriummethylesters in Methylalkohol einerseits und der Natriumsalze der infolge teilweiser Verseifung mitentstandenen Säuren andererseits, selbst bei wiederholtem Lösen und Auskristallisieren eine scharfe Trennung dieser Produkte, wie man sie beim Dicarboxylglutaconsäureäthylester ausführt, hier nicht möglich ist. So wurde die Reindarstellung des Natriummethylesters zweckmäßig, wie folgt, vorgenommen:

Man läßt die alkoholische Reaktionsflüssigkeit auf dem Wasserbade vollständig eindunsten und trocknet den Rückstand (ca. 90 g) gut im Vakuum. Diesem Rohprodukt wird nach gründlicher Behandlung mit Äther, zur Entfernung von unverändertem Malonester und etwa entstandenem Isabutanhexacarbonsäuremethylester²⁾ durch wiederholtes Auskochen mit Aceton die größte Menge Natriummethylester entzogen und schließlich eine vollständige Trennung durch 12—15 stündiges Extrahieren im Soxhlet-Apparat mit Aceton erzielt. Trennt man den nach Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibenden

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 3, 210.

²⁾ Coutelle, dies. Journ. [2] 75, 56 (1906).

Methylester durch häufiges kräftiges Schütteln mit Chloroform in der Kälte — das ihn nicht löst — noch von einer in konzentrierter Lösung dunkelrotbraunen, in trockenem Zustande pechähnlichen Verbindung, wahrscheinlich einem Gemisch von Natriumverbindungen des Isobutanhexacarbonsäuremethylesters¹⁾, so stellt der gewonnene gelbe Körper die reine, gewünschte Natriumverbindung:

dar.

Die Ausbeute aus 100 g Malonester betrug stets 50 g Natriumverbindung, d. i. 44,5% der Theorie.

1. 0,2918 g gaben 0,0706 g Na_2SO_4 .
2. 0,2686 g gaben 0,0652 g Na_2SO_4 .

Berechnet für		Gefunden:	
$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{Na}$:		1.	2.
Na	7,78	7,85	7,86 %.

Die Verbindung schmilzt bei 247°—248°. Sie ist leicht löslich in Wasser, Methyl- und auch Äthylalkohol. Bei Zimmertemperatur lösen 100 g Aceton 1,375 g, in der Wärme bedeutend mehr. Ihre neutral reagierende 5 prozentige Lösung gibt, im Gegensatz zur Natriumverbindung des Äthylesters, keine Fällungen mit Chlorcalcium-, Chlorbaryum-, Bleiacetat-, Zinkacetat-, Nickelchlorid-, Kobaltnitrat-, Magnesiumsulfat- und Mangansulfatlösungen. Mit Silbernitrat tritt in der Kälte keine Veränderung, beim Erhitzen Bildung eines Silberspiegels ein. Ätherisches Eisenchlorid ruft in der alkalischen Lösung die typische violette Färbung der Enolform hervor. Nur Kupfer- und Quecksilbersalze bewirken schwerlösliche kristallinische Niederschläge mit dem Natriummethylester; während der Äthylester, seiner Enolnatur gemäß, bekanntlich auch eine schwerlösliche Kupferverbindung liefert, entsteht in seiner Lösung mit Quecksilberchlorid nur eine starke milchige Trübung, die beim Schütteln unter Ausscheidung öligler Tropfen wieder vollständig verschwindet. Es ist also hiernach die sofort ausfallende kristallinische Quecksilberverbindung des Methylesters seine charakteristische Metallverbindung.

¹⁾ Coutelle, dies. Journ. [2] 75, 65.

Kupfer- sowie Quecksilberverbindungen wurden näher untersucht.

Darstellung der Kupferverbindung:

10 g Natriummethylester, gelöst in einer Mischung von 200 ccm Wasser und 20 ccm Methylalkohol, schieden auf Zusatz von 100 ccm einer kalt gesättigten Lösung von essigsauerm Kupfer sofort einen grüngelben Niederschlag ab; nach kurzem Erwärmen auf 40° wurde dieser abfiltriert, gewaschen und getrocknet.

Metallbestimmungen der aus Methylalkohol umkristallisierten Verbindung.

1. 0,5080 g gaben 0,0657 g Cu.
2. 0,5048 g gaben 0,0654 g Cu.

	Berechnet für	Gefunden:	
	(C ₁₁ H ₁₃ O ₅) ₂ Cu:	1.	2.
Cu	10,43	10,33	10,35 %.

Diese Kupferverbindung schmilzt bei 245°–246° zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit. Sie ist zum Unterschied der entsprechenden Äthylesterverbindung in heißem Benzol unlöslich; löst sich aber in Chloroform mit braungelber und in Methylalkohol mit grüner Farbe. Die heißen Lösungen scheiden die Verbindung beim Erkalten in Kriställchen ab, die unter dem Mikroskop kurze, gut ausgebildete, derbe Prismen sind.

Darstellung des Mercurichlorid- ω_2 , ω_2' -propentetracarbonsäuremethylester:

Fügt man zu einer Lösung von 6 g Natriummethylester in 150 ccm Wasser ca. 100 ccm einer 7 prozentigen Quecksilberchloridlösung, so entsteht sofort ein weißer kristallinischer Niederschlag, der abfiltriert, ausgewaschen und im Vakuum ge-

trocknet (er zeigt sich noch bei 105° unverändert) seinen Analysenresultaten nach der obigen Formel entspricht.

1. 0,5039 g gaben 0,2306 g HgS.
2. 0,5088 g gaben 0,2332 g HgS.
3. 0,5018 g gaben 0,1419 g AgCl.
4. 0,5586 g gaben 0,1622 g AgCl.

	Berechnet für		Gefunden:			
	$C_{11}H_{13}O_8Hg.Cl$:		1.	2.	3.	4.
Hg	39,33	39,44	39,48	—	—	%
Cl	6,97	—	—	6,99	7,18	„.

Die Verbindung schmilzt bei 178°—180° zu einer emailleartigen Masse. In der Kälte ist sie leicht löslich in Aceton, Chloroform, Methyl- und Äthylalkohol, bei Erwärmen auch in wäßrig-alkoholischen Lösungen; Benzol löst sie in der Hitze und kristallisiert sie daraus in hübschen, zu Büscheln vereinigten Prismen.

Mit Natronhydrat findet sofort in der Kälte Abscheidung von Quecksilberoxyd unter Entstehung einer gelben Lösung der Natriumverbindung statt. Quecksilber ist also durch Vermittelung von Sauerstoff an Kohlenstoff gebunden.¹⁾ Dies wird auch durch das Verhalten der Verbindung gegen ätherisches Eisenchlorid bestätigt, mit dem in alkoholischer Lösung sofort die intensive Blauviolett-färbung eintritt, ferner auch durch das Verhalten gegen Chloride:

Fügt man zu der in Wasser suspendierten Quecksilberverbindung hinreichend eine Lösung von Chlorkalium zu, so entsteht die gelbe Lösung von gebildetem Kaliummethylester und es resultiert eine klare Flüssigkeit, in der die komplexe Verbindung von K_2HgCl_4 anzunehmen ist, die nicht wieder die ursprüngliche Quecksilberchloridverbindung zurückbildet.

Die neutrale Quecksilberverbindung des Dicarboxylglutconsäureesters konnte auch bei Einwirkung mit einem Überschuß von Natriumverbindung (ca. 2—3 Mol.) auf 1 Mol. der Quecksilberchloridverbindung nicht erhalten werden.

¹⁾ E. Biilmann, Ber. 35, 2571 (1902).

Darstellung des Mercuriacetat- ω_2, ω_2' -propentetra-carbonsäuremethylesters:

In der Hoffnung die Bildung der neutralen Quecksilberchloridverbindung vielleicht mittels Mercuriacetat zu gewinnen, wurden 3 g Natriummethylester, gelöst in 100 ccm Wasser und unter Umrühren eine kalt gesättigte Lösung von Quecksilberacetat langsam zugefügt. Eine erst eintretende Fällung löste sich bei weiterer Zugabe unter Abscheidung einer geringen weißgelblichen zusammengeballten Masse (ca. 0,4 g) wieder auf. Durch schnelles Abfiltrieren entfernte man diese, und es fiel nun nach dem Versetzen mit einem bedeutenden Überschuß des Fällungsmittels (im ganzen ca. 10 g) ein dicker flockiger Niederschlag aus, der nach dem Absetzen abgesaugt und getrocknet wurde. Im Filtrat setzte sich bei längerem Stehen nochmals eine geringe Menge der sehr hübsch in sternförmig gruppierten Nadelchen auskristallisierenden Verbindung ab. Die Ausbeute betrug 4,5 g.

0,4078 g gaben 0,1784 g HgS.

0,3774 g gaben 0,1648 g HgS.

0,2546 g gaben 0,0732 g H_2O und 0,2712 g CO_2 .

0,3235 g gaben 0,0912 g H_2O und 0,3435 g CO_2 .

	Berechnet für	Gefunden:			
	$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_8\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$:	1.	2.	3.	4.
C	29,31	—	—	29,03	28,96 %
H	3,03	—	—	3,32	3,15 „
Hg	37,58	37,71	37,70	—	— „

Das Vorhandensein einer leicht abspaltbaren Acetylgruppe wurde durch die Essigesterreaktion nachgewiesen.

Die Verbindung ist in Äther unlöslich; in Chloroform zerfließlich; in Alkohol, Aceton und Essigester leicht löslich; in Benzol und Amylalkohol in der Wärme löslich und kristallisiert beim Erkalten in langgestreckten Prismen wieder aus (Schmelzpunkt 147° — 148°). In alkoholischer Lösung gibt Eisenchlorid die Blauviolettfröbung des Enolesters. Natronhydrat scheidet schon in der Kälte Quecksilberoxyd ab; gegen die Chloride der Alkalien verhält sie sich wie die vorher beschriebene Quecksilberchloridverbindung.

Darstellung der neutralen Mercuriverbindung:

Bei der Beschreibung der Gewinnung des vorigen Präparates wurde der Entstehung eines zuerst abgeschiedenen geringen weißgelblichen Fällungsproduktes Erwähnung getan und deutete eine Quecksilberbestimmung auf das Vorliegen der bis dahin noch nicht erhaltenen neutralen Verbindung:

0,3586 g gaben 0,1124 g HgS = 27,02 % Hg.

Berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_{18}\text{Hg}$ = 26,08 % Hg.

Die Annahme, daß die Bildung der nur so geringen Menge ihren Grund in der Anwendung eines zu bedeutenden Überschusses an Fällungsmittel gehabt habe, bestätigte nun der weitere Versuch, der mit überschüssigem Natriummethylester angestellt wurde.

1 g Natriumverbindung wurde in 25 ccm Wasser gelöst und tropfenweise unter Umrühren eine stark verdünnte Lösung von 0,5 g Mercuriacetat (Theorie: 0,54 g) zugefügt. Die bei dem jedesmaligen Einfallen eines Tropfens auftretende Fällung löste sich anfangs wieder auf; allmählig aber entstand ein feinkristallinischer Niederschlag, während die Flüssigkeit ihre gelbe Farbe beibehielt.

Die Ausbeute an der so erhaltenen Quecksilberverbindung, deren Metallgehalt der erwarteten Theorie entsprach, betrug 1,1 g.

0,2936 g gaben 0,0906 g HgS = 26,60 g Hg.

Die Löslichkeitsverhältnisse dieses Produktes sind vollkommen analog denen der Quecksilberacetatverbindung, ebenso das Verhalten gegenüber Natronlauge, ätherischem Eisenchlorid und den Chloralkalien. Die Verbindung erweicht bei 154° und ist bei 156° geschmolzen. Sie kristallisiert in schönen regelmäßigen Prismen.

Bei einem Versuch zur Gewinnung dieses Mercuridicarboxylglutaconsäuremethylesters durch Einwirkenlassen einer zur quantitativen Bildung ungenügenden Menge von Mercurichlorid in wäßriger Lösung auf überschüssige Natriumverbindung wurde ein Gemenge der neutralen Quecksilberverbindung mit viel Quecksilberchloridverbindung erhalten.

Der Grund dieses Verhaltens dürfte in der geringeren Dissoziation und der größeren Schwerlöslichkeit der erst sich bildenden Chloridverbindung gegenüber der Acetatverbindung zu suchen sein, die bei der Darstellung der neutralen Quecksilberverbindung auch intermediär entsteht.

Darstellung der flüssigen neutralen Mercuriverbindung des Dicarboxylglutaconsäureäthylesters:

6 g Natriumverbindung in 200 ccm Wasser, im Scheidetrichter gelöst und 2,7 g festes Mercuriacetat hinzugefügt, gaben eine starke milchige Trübung, die beim Durchschütteln wieder verschwand, zugleich aber setzten sich zähflüssige farblose Öltropfen an den Glaswänden ab. In Äther aufgenommen, hinterblieben nach dessen Verdunsten ca. 7 g eines farblosen, in dicken Schichten schwach gelbgrünen, dickflüssigen Öles, dessen Analysendaten auf die obige Formel gut stimmten.

1. 0,2796 g gaben 0,1204 g H₂O und 0,4304 g CO₂.
2. 0,4550 g gaben 0,1222 g HgS.
3. 0,5056 g gaben 0,1348 g HgS.

Berechnet für		Gefunden:		
C ₃₀ H ₄₂ O ₈ Hg:		1.	2.	3.
C	41,92	41,98	—	— %
H	4,94	4,83	—	— „
Hg	23,29	—	23,14	22,98 „.

Das Öl ist in Wasser unlöslich, wird aber von den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln leicht aufgenommen. In seinem sonstigen Verhalten gegen die vorher angewandten Reagentien stimmt es mit dem des neutralen Mercurimethylesters durchaus überein. Das Öl neigt leicht zur Reduktion und färbt sich bei längerem Stehen allpählig dunkel von abgeschiedenem Quecksilber.

Darstellung einer komplizierter zusammengesetzten Organoquecksilberverbindung des Dicarboxylglutaconsäureäthylesters:

Zur Gewinnung einer Quecksilberacetatverbindung wurde eine Lösung von 10 g Natriumäthylester in 600 ccm Wasser

mit 12 g festem Mercuriacetat wiederholt kräftig im Scheidetrichter durchgeschüttelt. Da die hierbei wieder abgeschiedenen zähflüssigen Öltropfen trotz des Überschusses an Mercuriacetat bestehen blieben, gab man wieder Äther zu und trennte nach häufigem Umschütteln und längerem Stehen Äther- und Wasserschicht. Das aus ersterer zurückerhaltene Öl, das Hauptprodukt der Umsetzung, wog 8,8 g und war wieder die neutrale vorher beschriebene Metallverbindung mit 23,29% Hg (Gef.: 23,12%).

Aus der wäßrigen Schicht kristallisierten allmählig feine weiße Nadelchen aus, deren Menge nach einwöchentlichem Stehen abfiltriert und getrocknet 3,4 g betrug; mikroskopisch betrachtet, erschienen sie als derbe lange Prismen.

Den Analysendaten nach darf man, mit einigem Vorbehalt, für das Produkt die oben gegebene Formel aufstellen.

1. 0,3222 g gaben 0,0550 g H₂O und 0,1939 g CO₂.
2. 0,3178 g gaben 0,0597 g H₂O und 0,2100 g CO₂.
3. 0,3505 g gaben 0,2402 g HgS.
4. 0,2818 g gaben 0,1935 g HgS.

	Berechnet für	Gefunden:			
	C ₂₁ H ₃₂ O ₁₇ Hg ₄ :	1.	2.	3.	4.
C	18,56	17,90	18,03	—	— %
H	2,38	2,09	2,11	—	— „
Hg	59,02	—	—	59,06	59,19 „

Das Vorhandensein von Acetylgruppen wurde durch die Essigesterreaktion sicher nachgewiesen.

Auch eine Anzahl weiterer Reaktionen, auf die hier nicht weiter eingegangen werden soll, sprachen zu gunsten einer derartigen Zusammensetzung dieser Mercuriacetverbindung. —

Darstellung des freien Aci-dicarboxylglutaconsäuremethylesters:

Zersetzt man die auf dem oben besprochenen Wege erhaltene Natriumverbindung mit verdünnter Schwefelsäure, nimmt den ausgeschiedenen Ester in Äther auf, so hinterbleibt nach dessen Verdunsten ein farbloses, ziemlich dickflüssiges Öl, das nicht zum Kristallisieren zu bringen war.

Die Verbrennungswerte entsprachen der Theorie.

1. 0,1998 g gaben 0,0936 g H₂O und 0,3516 g CO₂.

2. 0,2130 g gaben 0,0968 g H₂O und 3,744 g CO₂.

	Berechnet für	Gefunden:	
	C ₁₁ H ₁₄ O ₈ :	1.	2.
C	48,15	48,00	47,93 %
H	5,16	5,25	5,12 „.

In alkoholischer Lösung gibt es mit ätherischem Eisenchlorid sofort die intensive Blaufärbung der Enolform.

Darstellung des Methoxycumalindicarbonsäuremethylesters:

Schmelzpunkt 128°—129°.

7 g Ester wurden unter 20 mm Druck in genau derselben Art, wie sie bei der Behandlung des Dicarboxylglutonsäureäthylesters beschrieben ist, erhitzt. Als der Inhalt im Destillierkolben nach ca. 25 Minuten bei bis auf 220° gesteigerter Temperatur weinrot gefärbt war, unterbrach man die Operation und ließ das dickflüssige Öl im Vakuumexsikkator erstarren. Die Ausbeute dieses Rohprodukts betrug 5,5 g (90% der Theorie). Die weitere Reinigung geschah durch Abpressen auf Tonplatten und Umkristallisieren aus viel hochsiedendem Ligroin. Das so erhaltene Präparat bildete sehr kleine, nur unter dem Mikroskop deutlich sichtbare Prismen.

1. 0,2390 g gaben 0,0879 g H₂O und 0,4330 g CO₂.

2. 0,2190 g gaben 0,0831 g H₂O und 0,3960 g CO₂.

	Berechnet für	Gefunden:	
	C ₁₀ H ₁₀ O ₇ :	1.	2.
C	49,57	49,42	49,31 %
H	4,17	4,10	4,25 „.

Dieses Cumalinderivat ist leicht löslich in Chloroform, Aceton, Benzol und Essigester; als gutes Mittel zum Umkristallisieren eignet sich Schwefelkohlenstoff oder Ligroin, worin die Substanz in der Kälte fast unlöslich, in der Hitze ziemlich schwer löslich ist. Die Löslichkeit in Ligroin (heiß) beträgt in 500 ccm ca. 1,2 g. Der Schmelzpunkt liegt bei 128°—129°. Die methylalkoholische Lösung wird durch ätherisches Eisen-

chlorid nicht gefärbt; dagegen tritt nach vorherigem Erwärmen durch Rückbildung des Enoldicarboxylglutaconsäuremethylesters sofort die charakteristische Tiefblaufärbung ein.

Bildung des Polymerisationsproduktes:

Schmelzpunkt 220° — 222° .

Mischt man 5 g Dicarboxylglutaconsäuremethylester mit 5 ccm wasserfreiem Äther und fügt unter jedesmaligem Umschütteln 4—5 Tropfen Piperidin hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit goldgelb und schon im Verlaufe einer halben Stunde beginnt ein kristallinischer Niederschlag sich abzusecheiden. Nach drei Wochen langem Stehen bestand der Inhalt des Kölbchens aus einer gleichmäßig gelbgefärbten Kristallmasse. Zur weiteren Reinigung erhitzte man das Rohprodukt mit ca. 40 ccm Methylalkohol, wobei es ungelöst blieb, saugte ab und erhielt nach dem Trocknen 3,8 g (76% der Theorie), hübsche glänzende Prismen bildend, besonders nach dem Umkristallisieren aus heißem Cumol oder Nitrobenzol, vom Schmelzp. 221° — 222° .

Analysenzahlen und Molekulargewichtsbestimmung bewiesen das das Vorliegen des oben formulierten Produkts.

1. 0,1882 g gaben 0,0852 g H_2O und 0,3320 g CO_2 .
2. 0,1674 g gaben 0,0775 g H_2O und 0,2946 g CO_2 .

Berechnet für		Gefunden:	
	$\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_{16}$:	1.	2.
C	48,15	48,09	47,97 %
H	5,16	5,10	5,20 „.

Bestimmungen des Molekulargewichtes nach der Methode der Siedepunkterhöhung in Nitrobenzol.

1.	2.
$L = 17,355$ g	17,355 g
$\delta = 0,3472$ g	0,8711 g
$A = 0,180^\circ$	0,451°
$K = 50,1$	50,1.

$$\text{Nach } M = K \cdot \frac{100 \delta}{AL}.$$

Berechnet für

548

Gefunden:

1. 2.

557

562.

Sehr unterschiedlich vom Verhalten des bimeren Äthyl-esters ist die vorliegende Verbindung in Aceton, Chloroform, Eisessig, Äther und Alkohol, auch in der Siedehitze außerordentlich schwer löslich. Als brauchbares Umkristallisationsmittel wurden die Homologen des Benzols und auch Nitrobenzol gefunden.

Einige Bemerkungen zu der Arbeit des Herrn C. v. Rechenberg¹⁾: „Über eine wenig beachtete Fehlerquelle bei Siedepunktsbestimmungen unter vermindertem Druck“

von

Christian Johannes Hansen.

In einer unter diesem Titel erschienenen Arbeit weist Herr C. v. Rechenberg „auf eine Fehlerquelle bei Siedepunktsbestimmungen unter vermindertem Druck hin, . . die es verdient, eingehender erörtert zu werden, weil sie wohl allgemein nicht beachtet wird.“ Herr v. Rechenberg ist nämlich der Ansicht, die bekannte Forderung der Vermeidung von Druckdifferenzen bei Siedepunktsbestimmungen zwischen Ort des Thermometers und Manometers werde „wohl allgemein nicht berücksichtigt“, . . selbst nicht bei Forschern, „deren Arbeiten Anspruch auf wissenschaftliche Genauigkeit machen“.

Auf diese Fehlerquelle wird indessen selbst bei Atmosphärendruck stets in erster Linie Rücksicht genommen, worüber die gebräuchlichen Lehrbücher usw. der Physik genügenden Aufschluß geben. Auch in den von mir für das Handbuch von Th. Weyl „Die Methoden der organischen Chemie“ (Leipzig 1909, Georg Thieme) gelieferten Beiträgen über „Siedepunkt“ und „Destillation“ (Bd. I, S. 224 ff.) finden sich zahlreiche darauf bezügliche Hinweise.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 79, 475 (1909).