

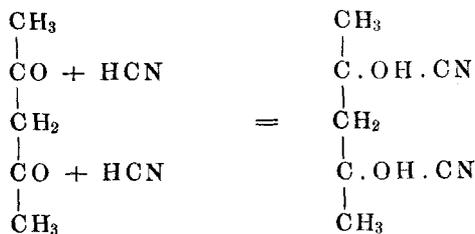
640. N. Zelinsky: Ueber die Stereoisomerie der Dimethyldioxyglutarsäuren.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium Odessa.]

(Eingegangen am 16. December.)

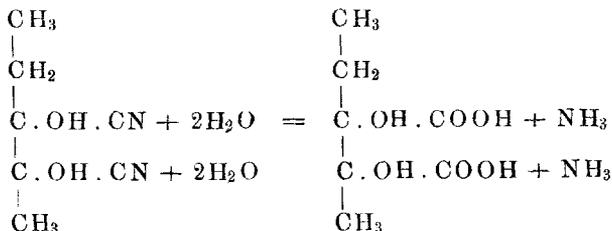
Die Anwesenheit zweier asymmetrischer Kohlenstoffatome ist, wie es von vielen Fachgenossen und von mir für eine ganze Reihe verschieden zusammengesetzter Verbindungen bewiesen wurde, die nöthige Bedingung zur Existenz von zwei optisch-inactiven stereoisomeren Körpern. Man darf den Einfluss asymmetrischer Kohlenstoffatome auf die Stereoisomerieerscheinungen als bewiesen annehmen. Es bleibt nur noch die Frage offen, weshalb die künstlich dargestellten stereoisomeren Verbindungen optisch ausschliesslich inactiv sind und warum bei Anwesenheit zweier asymmetrischen Kohlenstoffatome in einem Moleküle immer nur zwei, statt der von der Le Bell-Vant' Hoff'schen Theorie verlangten vier Isomeren, erhalten werden. Ausser der Anwesenheit asymmetrischer Kohlenstoffatome können noch Einflüsse anderer Art statthaben, die das Auftreten activer stereoisomerer Verbindungen, so zu sagen, zu fördern oder zurückzuhalten im Stande sind. Der Umstand, dass die Traubensäure, wie es Pasteur¹⁾ in seiner genialen Arbeit schon im Jahre 1850 bewiesen hatte, in zwei optisch-active Formen zerlegt werden kann, veranlasst den Gedanken, dass, abgesehen von der Asymmetrie der Kohlenstoffatome, die Anwesenheit von Hydroxylgruppen auf das Auftreten activer Stereoisomeren Einfluss haben könnte. Eine derartige Auffassung führte mich zur Untersuchung der Dioxysäuren der Glutarreihe, d. i. — der symmetrischen Dimethyldioxyglutarsäure, als einer Verbindung, die den Bedingungen der Asymmetrie zweier Kohlenstoffatome und der Anwesenheit von Hydroxylgruppen gleichzeitig entspricht.

Zur Synthese der symmetrischen Dimethyldioxyglutarsäure wurde folgender Weg gewählt:



¹⁾ Annales de chimie et de physique 3 série, t. 28, 56.

Acetylaceton.



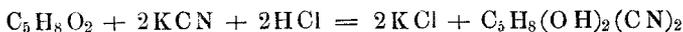
Das für die Reaction angewandte Acetylaceton wurde nach dem vorzüglichen Verfahren von Claisen und Zedel¹⁾ dargestellt.

Nitril der Dimethyldioxyglutarsäure.

26 g Cyankalium, aus Blausäure dargestellt (man kann übrigens auch gewöhnliches Cyankalium von 96—98 pCt. anwenden), lösten wir in einer kleinen Menge Wasser und gaben zu dieser Lösung 20 g frisch destillirten Acetylaceton zu. Beim Umrühren ist merkbare Erwärmung und Ausscheidung eines krystallinischen Körpers



wahrzunehmen. Bei Wasserzugabe und Abkühlung der Mischung gelingt es, die anfänglich ausgeschiedenen Krystalle zu lösen. Es werden dann tropfenweise bei sorgfältiger Kühlung 40 g Salzsäure vom specifischen Gewicht 1.19 zugegeben. Die Ingredienzen sind nach der Gleichung:



berechnet. Bei allmählicher Zugabe von Salzsäure beginnt das Nitril in Form schneeweisser Körnchen sich auszuschcheiden. Nach Beendigung der Reaction wird noch Wasser bis zur vollständigen Lösung des Chlorkaliums zugegeben und das Nitril auf der Saugpumpe abfiltrirt, wobei mit Wasser gewaschen wird, in dem es so gut wie unlöslich ist. Das Nitril ist in Aether schwer löslich, leichter in heissem Alkohol, in dem es bei längerer Erhitzung sich zu zersetzen beginnt. Der Schmelzpunkt des Nitrils liegt bei 134—136° C.; beim Schmelzen wird es bald braun und zersetzt sich. Aus einer Mischung von heissem Alkohol und Benzol umkrystallisirt, gab das Nitril bei der Analyse folgendes Resultat:

0.1291 g Substanz gaben 0.0768 g Wasser und 0.2592 g Kohlenstoff.

0.086 g » » 13.4 ccm feuchten Stickstoff bei 760 mm Druck und 14° C.

| | Versuch | Theorie für $\text{C}_5\text{H}_8(\text{OH})_2(\text{CN})_2$ |
|---|---------|--|
| C | 54.55 | 54.79 pCt. |
| H | 5.49 | 5.61 » |
| N | 18.18 | 18.33 » |

¹⁾ Diese Berichte XII, 1011.

Monolacton der Dimethyldioxyglutarsäure.

Aus der Untersuchung des Verseifungsproductes des Nitrils mit Salzsäure ergab sich, dass statt der erwarteten Dioxysäure nur eine einzige Substanz — die der Dioxysäure entsprechende Lactonsäure — erhalten wird. Die Verseifung führten wir in folgender Weise aus: Das Nitril wurde in concentrirter Salzsäure (1.19) gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Die Lösung erwärmte sich erheblich und nach einer kurzen Zeit begannen Krystalle von Ammoniumchlorid sich auszuschcheiden. Zur Erzielung der Endreaction wurde die Lösung auf dem Wasserbade erhitzt. Der bis zur Trockne eingedampfte Rückstand wurde mit kochendem Alkohol extrahirt; nach Vertreibung des Alkohols bleibt eine krystallinische Masse zurück, die ausser der Säure eine unerhebliche Menge Chlorammonium enthält. Zum Zwecke der weiteren Reinigung wird die organische Säure mit warmem Aether extrahirt und die ätherische Lösung mit Thierkohle behandelt. Nach Aetherverdampfung erhält man die Säure in Form von Täfelchen oder Blättchen.

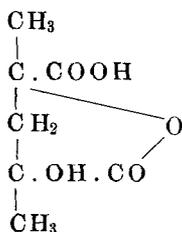
Beim Umkrystallisiren aus Wasser erhält man grosse tafelförmige Krystalle vom Schmelzpunkte 189—190° C. Die Krystalle sind in Wasser, wie auch in Alkohol — leicht in kaltem Aether — schwerlöslich. Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten.

- I. 0.1768 g Substanz verbrannten zu 0.3144 g Kohlensäure und 0.0920 g Wasser.
 II. 0.1446 g » gaben 0.2554 g Kohlensäure und 0.0758 g Wasser.

| | Versuch | | Theorie für C ₇ H ₁₀ O ₅ |
|---|---------|-------|---|
| | I. | II. | |
| C | 48.40 | 48.17 | 48.28 pCt. |
| H | 5.78 | 5.82 | 5.75 » |

Die Lactonsäure stellt gut ausgebildete tafelförmige Krystalle des rhombischen Systems vor; ihre krystallographischen Constanten wurden von Prof. R. Prendel bestimmt und in »Groth's Zeitschrift für Krystallographie« Bd. XVIII, Heft 2 beschrieben.

Es hat sich also herausgestellt, dass die symmetrische Dimethyldioxyglutarsäure nicht beständig ist und anstatt dieser Säure wurde nach Wasserabspaltung eine Lactonsäure folgender Structur erhalten:



Gemäss der Anwesenheit zweier Hydroxylgruppen in γ -Stellung vermochte die Dimethyldioxyglutarsäure, wie man das auch erwarten durfte, die Elemente des Wassers abzuspalten und somit ein Lactonderivat zu bilden.

Die Ausbeute an Lactonsäure bei Verseifung des Nitrils ist sehr befriedigend. Aus 15 g Nitril werden ca. 12 g reine Lactonsäure erhalten. Durch fractionirte Krystallisation aus Wasser oder Aether konnten wir die Anwesenheit zweier Isomeren in dieser Lactonsäure nicht constatiren; sämtliche krystallinische Fractionen gaben denselben Schmelzpunkt 189—190° C.

Zum Beweise des Lactoncharakters der Säure haben wir sie mit einer Lösung von Baryumhydrat erhitzt. Nach Entfernung des Ueberchusses an Baryt wurde aus der wässrigen Lösung das krystallinische Baryumsalz ausgeschieden. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure wurde das Salz analysirt.

0.1980 g gaben nach Behandlung mit Schwefelsäure 0.1234 g Baryumsulfat.

| | Versuch | Theorie für $C_7H_{10}O_6Ba + 2\frac{1}{2}H_2O$ |
|----|---------|---|
| Ba | 36.66 | 36.83 pCt. |

Bei der Einwirkung auf die Lactonsäure mit Baryumcarbonat erhielten wir seidenartige Nadeln des Baryumsalzes der Lactonsäure.

Die Baryumbestimmung im Salze gab folgendes Resultat:

| | |
|------|---|
| I. | 0.1978 g Salz gaben 0.0888 g Baryumsulfat oder 0.0522 g Baryum. |
| II. | 0.1526 g » » 0.0682 g » » 0.0401 g » |
| III. | 0.1300 g » » 0.0583 g » » 0.0343 g » |

| | Versuch | | | Theorie |
|----|---------|-------|-------|-------------------------------|
| | I. | II. | III. | für $(C_7H_9O_5)_2Ba + 2H_2O$ |
| Ba | 26.38 | 26.34 | 26.37 | 26.40 pCt. |

Aus diesen Zahlen ist leicht zu ersehen, dass im ersteren Falle bei der Einwirkung des Baryumhydrates eine Hydratation der Lactonsäure unter Bildung des Baryumsalzes der Dimethyldioxyglutarsäure stattgehabt hat. Versuche, aus diesem Salze die freie Dioxysäure zu gewinnen, waren erfolglos, weil durch Zersetzung des Baryumsalzes mit Salzsäure oder Schwefelsäure sofort die Bildung der Lactonsäure bewirkt wird. Ebenso wenig gelang es die Dioxysäure durch Erwärmung der Lactonsäure mit Aetzkali zu erhalten. Beim längeren Erhitzen (2 Stunden) der Lactonsäure mit Aetzkali wurde aus der mit Schwefelsäure eingesäuerten Flüssigkeit die unveränderte Lactonsäure extrahirt.

Wir halten es nun für bewiesen, dass diejenige Modification der Dimethyldioxyglutarsäure, die bei der Verseifung des Nitrils mit Salzsäure erhalten wird, wegen der scharf ausgesprochenen Neigung zur Anhydridbildung eine unbeständige ist und sehr leicht in die Lactonsäure übergeht. Da diese letztere nicht weniger, als ein inneres Anhydrid ist, müsste die Lactonsäure wegen der in γ -Stellung sich

befindenden Hydroxyls und Carboxyls die Eigenschaft besitzen, unter Umständen das zweite Molekel Wasser abzuspalten und somit ein Lacton, in dem die Lactonfunction sich zweimal befindet, bilden können. Da die Lactonsäure bei gewöhnlichen Verhältnissen als eine ziemlich beständige Verbindung, die keine Neigung zur Wasserabspaltung zeigt, angenommen werden kann, so wurde sie auf ihr Verhalten bei hoher Temperatur geprüft.

Dilacton.

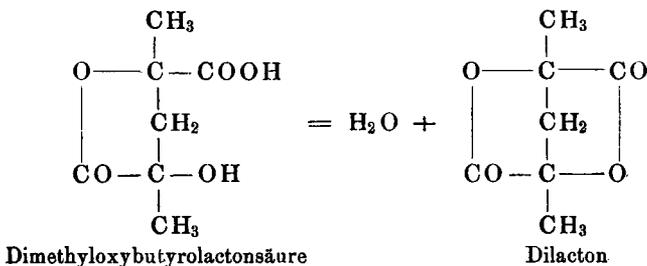
Die Untersuchung des Dilactons und seine Hydratation wurde von mir zusammen mit S. Krapivin ausgeführt.

Zur Gewinnung des Dilactons haben wir die Lactonsäure unter gewöhnlichem Druck destillirt. Beim Erhitzen beginnt sie zu schmelzen, dann giebt sie Wasser ab, wobei mit Wasserdämpfen ein Theil der Lactonsäure übergeht. Bei 235°—260° destillirt mit unerheblicher Zersetzung ein beinahe farbloses Oel, das bald zu Krystallen erstarrt. Auf eine Thonplatte übertragen, werden die Krystalle leicht von der sie begleitenden öligen Substanz frei. Die Krystalle wurden nun gesammelt und vielfach mit Wasser, in dem sie fast ganz unlöslich sind, gewaschen; ihr Schmelzpunkt ist 104°—105° C. Die Substanz bietet ganz weisse, kleine Kryställchen dar, die in Aether, Alkohol und Benzol leicht löslich, in kaltem Wasser beinahe unlöslich, in heissem ziemlich schwer löslich sind. Die Lösung reagirt neutral (oder kaum sauer). Die Analyse des aus Aether umkrystallisirten Körpers gab folgendes Resultat:

- I. 0.1722 g Substanz verbrannten mit Kupferoxyd in einem offenen Rohre zu 0.0814 g Wasser und 0.3408 g Kohlensäure.
 II. 0.1530 g Substanz gaben 0.0718 g Wasser und 0.3014 g Kohlensäure.

| | Versuch | | Theorie für C ₇ H ₈ O ₄ |
|---|---------|-------|--|
| | I. | II. | |
| C | 53.97 | 53.72 | 53.85 pCt. |
| H | 2.55 | 5.21 | 5.13 „ |

Auf Grund der Analyse blieb kein Zweifel, dass die Lactonsäure bei hoher Temperatur das Wasser abgiebt und ein Dilacton von folgender Structur bildet:



Das auf diese Weise erhaltene Dilacton ist also ein Derivat der Dimethyloxybutyrolactonsäure, die ihrerseits das erste innere Anhydrid der symmetrischen Dimethyldioxyglutarsäure ist.

Das Dilacton bleibt selbst bei längerem Erhitzen mit Wasser unverändert. Ein Versuch der Hydratation des Dilactons mittelst Lösung in concentrirter Schwefelsäure war misslungen: aus der schwefelsauren Lösung scheidet sich das Dilacton unverändert aus. Ganz anders verhält sich das Dilacton gegen Erhitzung mit Aetzalkali.

Dimethyldioxyglutarsäure (resistente Modification).

Als Verbindung mit zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen müsste die Dimethyldioxyglutarsäure wenigstens in zwei stereoisomeren Modificationen existiren. Hatte sich eine der letzteren als wenig resistent gezeigt, so war die Möglichkeit der Existenz einer solchen stereoisomeren Modification nicht ausgeschlossen, bei der das gegenseitige Verhältniss zwischen Carboxyl- und Hydroxylgruppe der γ -Stellung ein etwas anderes ist, d. i. diese Gruppen können von einander mehr entfernt sein, weshalb auch die Neigung zur Lactonbildung bei einer solchen Modification abgeschwächt sein würde, und ist somit die Möglichkeit gegeben, eine mehr beständige Modification der symmetrischen Dimethyldioxyglutarsäure zu beobachten.

Während die Hydratation der Lactonsäure (des Monolactons der Dimethyldioxyglutarsäure) weder bei Einwirkung von Aetzalkali, noch von Säure statthat, addirt das Dilacton bei Einwirkung der Alkalien sehr leicht zwei Molekeln Wasser und geht dabei in eine beständige Modification der Dimethyldioxyglutarsäure über.

Zur Gewinnung der Dimethyldioxyglutarsäure wurde das vollständig gereinigte Dilacton 2—3 Stunden lang in einer wässrigen Lösung mit überschüssigem Aetzkali erhitzt. Nach der Abkühlung und Verdünnung mit Wasser extrahirten wir mit Aether das möglicherweise unverändert gebliebene Dilacton, dampften die alkalische Flüssigkeit auf dem Wasserbade ein und extrahirten nach Einsäuern mit Schwefelsäure mit Aether. Die ätherische Lösung wurde mit Wasser gewaschen und durch ein trocknes Filter gegossen; nach dem Abdestilliren des Aethers erhielten wir weisse Krystalle, die nach dem Umkrystallisiren aus Aether, wie auch aus Wasser, einen constanten Schmelzpunkt von 103—104° gaben.

Bei der Analyse wurden Zahlen, die sehr gut der Formel der Dimethyldioxyglutarsäure Folge leisten, erhalten.

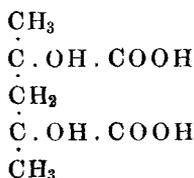
I. 0.1254 g Substanz verbrannten mit Kupferoxyd zu 0.0714 g Wasser und 0.2001 g Kohlensäure.

II. 0.1210 g Substanz gaben 0.0698 g Wasser und 0.1932 g Kohlensäure.

| | Versuch | | Theorie für C ₇ H ₁₂ O ₆ |
|---|---------|-------|---|
| | I. | II. | |
| C | 43.52 | 43.55 | 43.75 pCt. |
| H | 6.33 | 6.41 | 6.25 » |

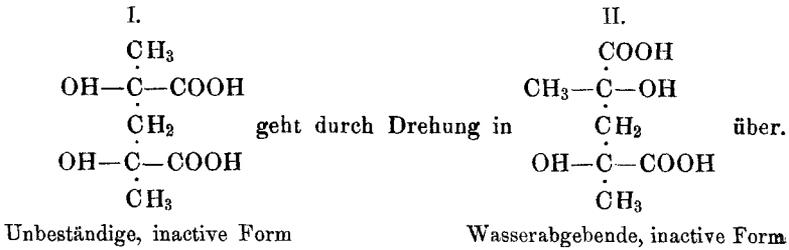
Die Krystalle der Dimethyldioxyglutarsäure¹⁾ sind in Alkohol und heissem Wasser leicht löslich, in kaltem Wasser und Aether ziemlich schwer löslich. Bei der Gewinnung der Dimethyldioxyglutarsäure wird sich folgendes Verfahren gut empfehlen: nach Beendigung der Erhitzung des Dilactons mit Aetzalkali, concentrirt man die Lösung auf dem Wasserbade und entfernt nach Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure das gefällte Kaliumsulfat; das Filtrat wird alsdann auf dem Wasserbade bis zur Trockne eingedampft und die Säure mit absolutem Alkohol extrahirt. Nach Verdampfung des Alkohols wird die Substanz aus Wasser oder Aether umkrystallisirt. — Die Hydratation des Dilactons geht selbst bei der Einwirkung sehr verdünnter Alkalilösungen vor sich. Eine kurze Erhitzung mit Zebtelnormalkalilauge genügt, um das Dilacton in die Dimethyldioxyglutarsäure überzuführen; dieser Umstand ist sehr charakteristisch in Bezug auf das Monolacton der Dimethyldioxyglutarsäure, welches selbst bei der Einwirkung concentrirter Alkalilösungen kein Wasser addirt.

Nur eine Strukturformel:



besitzend, erscheint die symmetrische Dimethyldioxyglutarsäure offenbar in zwei isomeren Modificationen, die in den Strukturformeln keinen Ausdruck finden. Eine dieser Modificationen ist, wie wir sehen, nicht beständig, die andere — im Gegentheile — beständig; dies deutet aber auf eine wesentlich verschiedene räumliche Lagerung der Carboxyl- und Hydroxylgruppen in den Molekülen beider Dimethyldioxyglutarsäuren. Die gegenseitigen Stellungen der Atome und Gruppen in dem Moleküle der unbeständigen Modification der Dimethyldioxyglutarsäure kann mittelst des tetraëdrischen Schemas folgendermaassen veranschaulicht werden:

¹⁾ Diese Säure scheint mit der vor einiger Zeit (diese Berichte XXIII, 1615 von Auwers und Jackson aus Dibromdimethylglutarsäure dargestellten Dioxysäure identisch zu sein; für ihre Säure geben Auwers und Jackson den Schmelzpunkt 95—96°.



Wenn wir uns die Moleküle dieser beiden Configurationen tetraëdrisch gebaut denken, so ist die grössere Entfernung jedes einzelnen Hydroxyles des einen Tetraëders vom Carboxyle des anderen in dem Moleküle, dem die Formel I zukommt, leicht ersichtlich; und gerade diese ungleiche gegenseitige Entfernung der Gruppen, die bei gewisser Nähe die Wasserabspaltung zu verursachen im Stande sind, bewirkt die Unbeständigkeit derjenigen Configuration der Dimethyldioxyglutarsäure, die durch die Formel II angedeutet ist.

Wie dem auch sein mag, so deuten die von uns experimentell bewiesenen Thatsachen unzweifelhaft auf einen wesentlichen Unterschied in der räumlichen Lagerung derjenigen Gruppen, die an dem Bau der symmetrischen Dimethyldioxyglutarsäuren theilnehmen. Die grössere oder geringere Entfernung der verschiedenen Atome und Gruppen von einander im Moleküle einer chemischen Verbindung spielt offenbar eine sehr wichtige Rolle und ist eine Thatsache, deren grosse Bedeutung nicht zu verkennen ist.

Was die chemischen Eigenschaften der Dimethyldioxyglutarsäure betrifft, so ist ihr Verhalten gegen Titration mit Alkali sehr eigenartig: in der Kälte zeigt sie sich als einbasisch (Lactonsäure), bei Erwärmung als zweibasisch. Das ist aus folgenden Titrationsresultaten ersichtlich.

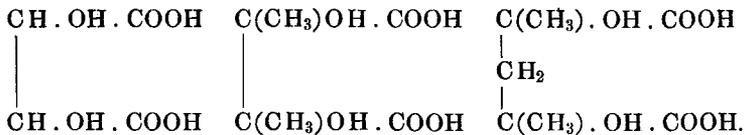
Auf 0.0747 g Dioxysäure sind beim Titriren mit $\frac{1}{52.23}$ Normallösung von Aetzbaryt in der Kälte (Indicator-Phenolphthaleïn) 20.5 ccm erforderlich; der Theorie nach sollte auf die angewandte Menge Säure 40.65 ccm Baryt verbraucht werden. Nun entsprechen 0.0747 g (die angewandte Menge) Dioxysäure 0.06769 g Lactonsäure, die zur Neutralisation gerade 20.32 ccm Baryt brauchen. Die Dioxysäure verhält sich demgemäss in wässriger Lösung in der Kälte gegen Alkalien, wie eine Lactonsäure.

0.1067 g Dioxysäure wurden ferner mit $\frac{1}{7.496}$ Normallösung von Aetzkali titriert und dazu 4.2 ccm des letzteren verbraucht; der Theorie nach sollten für diese Menge Dioxysäure 8.33 ccm Aetzkali erforderlich

sein. 0.1067 g Dioxysäure entsprechen 0.0967 g Lactonsäure, die zur Neutralisirung 4.17 ccm Aetzkali von der angegebenen Concentration brauchen.

Beim Titriren in der Hitze aber wurden auf 0.1067 g Dioxysäure 8.4 ccm Aetzkali verbraucht, indem die Theorie 8.33 ccm verlangt.

Beim Vergleiche der symmetrischen Dimethyldioxyglutarsäure mit der Trauben- und Dimethyltraubensäure ist eine grosse Analogie in der Structur dieser Verbindungen zu constatiren:



Wir sind demnach geneigt, die Dimethyldioxyglutarsäure als eine Dimethyltraubensäure zu betrachten, deren asymmetrische Kohlenstoffatome nicht unmittelbar miteinander gebunden, sondern durch eine Methylengruppe getrennt sind. Die Dimethyltraubensäure wurde neuerdings von Fittig¹⁾ erhalten und als krystallinischer Körper, der seinem Aussehen nach der Traubensäure ähnlich und wahrscheinlich mit ihr auch isomorph ist, beschrieben. Eine eingehendere Untersuchung der Dimethyltraubensäure finden wir bei Fittig nicht mitgetheilt.

Bei der Untersuchung der Dimethyldioxyglutarsäure lenkten wir vor Allem unsere Aufmerksamkeit auf die Darstellung recht ausgebildeter Krystalle, deren nähere krystallographische Untersuchung möglich wäre. Nach vielfachem Umkrystallisiren aus verschiedenen Lösungsmitteln und unter verschiedenen Bedingungen gelang es, aus verdünnten ätherischen Lösungen bei langsamer Aethereindampfung gut ausgebildete Krystalle, deren einige Spiegelbilder von einander sind, zu gewinnen.

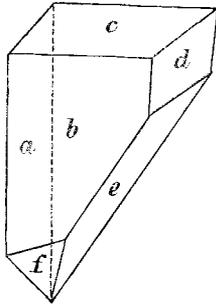
Die Untersuchung dieser Krystalle wurde von Prof. R. Prendel ausgeführt und ist uns Folgendes mitgetheilt worden:

»Die Rauheit einiger Flächen der Krystalle der Dimethyldioxyglutarsäure, die Sie mir zur Untersuchung übergaben, erlaubte mir, nur annähernde Messungen auszuführen. Ich kann Ihnen einstweilen folgende Data mittheilen: zwischen den von mir ausgelesenen Krystallen sind zweierlei Formen zu unterscheiden, die, trotz dem im Ganzen ähnlichen Habitus, bei allen verschiedensten Drehungen nicht congruiren und deshalb als enantiomorph, wie auch aus den Zeich-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 249, 209.

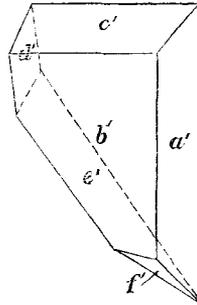
nungen (Figur 1 und 2) ersichtlich ist, betrachtet werden müssen. Bei analoger Stellung der Krystalle in Bezug auf die Fläche c (resp. c') ist die Fläche d (resp. d') auf einem der Krystalle zum Beobachter geneigt, auf dem anderen nach der entgegengesetzten Richtung. Dieselben Beziehungen sind auch zwischen den anderen Flächen zu beobachten. Die vorausgesetzte Identität der Flächen a, b, c, d, e und a', b', c', d', e' wurde durch goniometrische Messungen festgestellt, wobei folgende Winkel erhalten worden sind, die in Anbetracht der Unvollkommenheit einiger Flächen ziemlich gut mit einander correspondiren:

Fig. 1.



$$\begin{aligned} a : b &= 87^{\circ} 34' \\ c : d &= 80^{\circ} 35' \\ d : e &= 32^{\circ} 11' \end{aligned}$$

Fig. 2.



$$\begin{aligned} a' : b' &= 87^{\circ} 50' \\ c' : d' &= 81^{\circ} 32' \\ d' : e' &= 32^{\circ} 30' \end{aligned}$$

Die übrigen Flächen geben schlechte Reflexe. Ausser den beschriebenen Formen kommen hier auch die auf der Figur 3 abgebildeten vor. Alle diese Formen gehören den optischen Eigenschaften nach zum triklinen System.«

Beim Umkrystallisiren aus Wasser erhält man grosse Krystalle mit theilweise matten Flächen, die auf den Figuren 4 und 5 abgebildet

Fig. 3.



Fig. 4.

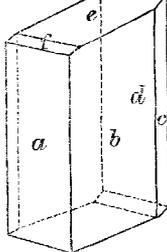
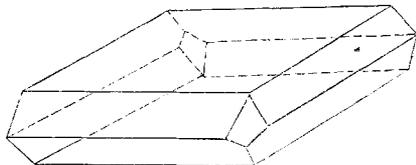


Fig. 5.



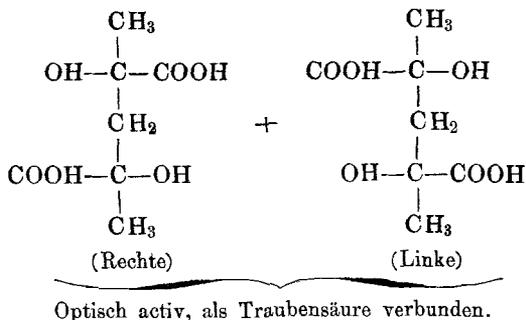
sind und ebenso dem triklinen System angehören. Aus den wässerigen Lösungen gelingt es, keine hemiëdrischen Krystalle zu erhalten; ihrem krystallinischen Bau gemäss (Fig. 4) sind sie den Traubensäurekrystallen ähnlich. Die von uns dargestellte beständige Form der symmetrischen Dimethyldioxyglutarsäure muss theoretisch eine moleculare Verbindung zweier Modificationen mit gleicher und entgegengesetzter optischen Activität vertreten. Die Untersuchung der wässerigen Lösung ($1\frac{1}{2}$ pCt.) der Krystalle, die auf den Figuren 3 und 4 abgebildet sind, in einem empfindlichen Polarimeter von Laurent zeigte eine vollkommene Abwesenheit des Drehungsvermögens; derartiges Verhalten dieser Krystalle gegen polarisirtes Licht war in demjenigen Sinne ein erwartetes, dass unsere Dimethyldioxyglutarsäure eine Verbindung zweier optisch entgegengesetzter Modificationen ist.

Wir sind jetzt damit beschäftigt, in irgend einer Weise die Säure in optisch-active Formen zu zerlegen und dadurch die vollständige Analogie der Natur und der Eigenschaften der Dimethyldioxyglutarsäure mit der Traubensäure zu beweisen.

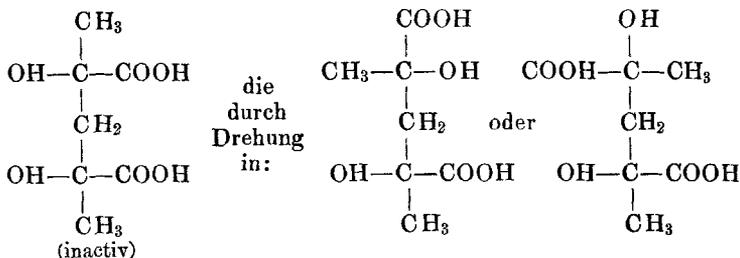
Wir haben leider von Krystallen, die auf Figur 1 und 2 abgebildet sind, sehr wenige erhalten; besonders mangelhaft war die Zahl den Krystalle mit gut ausgebildeten hemiëdrischen Flächen, weshalb auch vorläufig die Trennung eines genügenden Quantums »linker« und »rechter« Krystalle mit der Pincette für die Untersuchung ihrer Lösungen im Polarimeter unmöglich war. Vielleicht finden wir noch solche Bedingungen der Krystallisation der Dimethyldioxyglutarsäure, wobei hauptsächlich enantiomorphe Formen erhalten werden könnten (Fig. 1 und 2).

Ueberhaupt ist die Gewinnung enantiomorpher Formen durch blosse Krystallisation einer freien Säure, ohne Zuhülfenahme der Doppelsalze oder der Mikroorganismen, ein Ergebniss von grossem Interesse und wird, so viel uns bekannt ist, in beschriebenen Falle zum ersten Mal beobachtet.

Die bis jetzt gewonnenen experimentellen Ergebnisse lassen uns schliessen, dass die symmetrische Dimethyldioxyglutarsäure in zwei stereoisomeren Modificationen existirt, deren eine die unbeständige ist, mit Leichtigkeit die Elemente des Wassers abspalte und dabei in eine Lactonsäure übergeht; die andere Modification — die resistente — besteht am wahrscheinlichsten aus zwei optisch-activen Modificationen. Die beständige (resistente) Modification, als die der Traubensäure entsprechende, wird wohl folgende Formel besitzen:



Die unbeständige Modification der symmetrischen Dimethyldioxyglutarsäure muss der Mesoweinsäure entsprechen und folgende Zeichnungen sollen dies verdeutlichen:



übergeht: weil in dieser Configuration die grösste Möglichkeit zum Austritt des einen Moleküls Wassers gegeben ist.

Die Lactonsäure, als von einer unbeständigen und inactiven Modification herstammende, erwies sich auch optisch inactiv.

Es bleibt nur noch zu beweisen, dass die enantiomorphen Formen, die der »rechten« und »linken« Dimethyldioxyglutarsäure entsprechen, wirklich optisch activ sind; es würde dann die Existenz der 4 von der Theorie verlangten Stereoisomeren festgestellt sein.

Mit der Untersuchung der Dioxyadipinsäuren und symmetrischen Dimethyldioxyadipinsäuren bin ich jetzt beschäftigt.

Odessa, Organisches Laborat. der Universität.