

105. M. Guthzeit: Ueber bimolekulare Dicarboxylglutaconsäureester.

[Vorläufige Mittheilung aus dem I. chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.]

(Eingeg. am 5. März 1901; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)

In einer früheren¹⁾ Veröffentlichung habe ich über Tautomerieerscheinungen des ω_2 - Δ - ω_1 -Propentricarbonsäureesters (Isaconitsäureesters) berichtet und erwähnt, dass Beobachtungen vorlägen, die auch für den ω_2 - Δ - ω_1 -Propentetracarbonsäureester (Dicarboxylglutaconsäureester), ein analoges Verhalten höchst wahrscheinlich machten.

Hr. A. Weiss hat sich auf meine Veranlassung näher mit dem Studium dieser Verhältnisse beschäftigt; die bisher gewonnenen Resultate sind so bemerkenswerth, dass sie auch in ihrer noch nicht abgeschlossenen Form eine Mittheilung wohl berechtigt erscheinen lassen, um so mehr als sie Versuchsergebnisse berühren, über die H. v. Pechmann²⁾ kurz berichtet hat und welche die interessante Gewinnung eines dimolekularen Glutaconsäureesters betreffen.

Dicarboxylglutaconsäureester, aus seiner Natriumverbindung durch Zersetzung mit Säure frisch dargestellt, ist bekanntlich ein Oel und hat das einfache Molekulargewicht. Hr. Weiss fand nach der kryoskopischen Methode in Benzol: 309.5 und 302. Ber. 330.

Lässt man diesen Ester in benzolischer Mischung mit soviel Piperidin, dass auf 16 Mol. Ester etwa 1 Mol. Piperidin kommt, bei Zimmertemperatur stehen, so scheiden sich allmählich sehr hübsch rhomboëderartig ausgebildete Krystalle ab, welche bei 102–103° schmelzen und die Zusammensetzung des Ausgangsmateriales haben:

0.1611 g Sbst.: 0.3207 g CO₂, 0.1018 g H₂O. — 0.2624 g Sbst.: 0.5204 g CO₂, 0.1547 g H₂O.

C₁₅H₂₂O₈. Ber. C 54.54, H 6.66.

Gef. » 54.29, 54.11, » 7.02, 6.93.

aber von doppelter Molekulargrösse sind: kryoskopisch in Benzol

Gef. 651 und 661³⁾. Ber. 660.

Die so dargestellten Krystalle geben, in Alkohol gelöst und kalt mit Natriumäthylat versetzt, bei Ausfällung mit Aether eine gelbe Natriumverbindung, deren Zersetzung mit Säuren nun wieder zum ölig bleibenden, einfach molekularen Ester führt. Kryoskopisch in Benzol:

Gef. 314.5 und 315.5. Ber. 330.

¹⁾ Diese Berichte 31, 2753 [1898].

²⁾ Diese Berichte 32, 2301 [1899] und 33, 3323 [1901].

³⁾ Bemerkung: Ebullioskopisch in Aether wurden auch hier (s. diese Berichte 31, 2753) die niedrigeren Werthe 400 u. 420 erhalten.

Eine Bestätigung dieser eigenartigen Umbildungen ergab auch die Hydrolyse der beiden Ester.

Der ölige Dicarboxylglutaconsäureester lieferte beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure die längst benannte Glutaconsäure (Schmp. 137°); während der bei 103° schmelzende Körper bei gleicher Behandlung eine bimere Glutaconsäure (Schmp. 234°) gewinnen liess.

0.1448 g Sbst.: 0.2445 g CO₂, 0.0559 g H₂O.

C₅H₆O₄. Ber. C 46.15, H 4.62.

Gef. » 46.05, » 4.29.

Molekulargewicht, ebullioskopisch in Wasser,

C₁₀H₁₂O₈. Ber. 260. Gef. 229 und 290.

Die Verseifung mit Kalilauge ergab auch aus dem bimeren Ester die gewöhnliche Glutaconsäure (Schmp. 137°).

0.1044 g Sbst.: 0.1760 g CO₂, 0.0432 g H₂O.

C₅H₆O₄. Ber. C 46.15, H 4.62.

Gef. » 45.98, » 4.60.

Weiter ist zu erwähnen, dass der bimolekulare Dicarboxylglutaconsäureester sicher eine gesättigte, keine Enol-Reaktionen mehr zeigende Verbindung ist, da die v. Baeyer'sche¹⁾ Probe ohne Wirkung bleibt, Brom in der Kälte nicht aufgenommen wird, Zinkstaub die eisessigsäure Lösung unverändert lässt, sowie ätherisches Eisenchlorid und Kupferacetat sich ganz indifferent gegenüber seiner alkoholischen Lösung verhalten.

Zu dem überraschenden Resultate eines Isomeren des bei 103° schmelzenden Körpers führte das einfache Stehenlassen seiner etwa 15-procentigen Benzollösung mit Piperidin (wobei auf 1 Mol. des Bimeren etwa 3 Mol. Piperidin zur Anwendung kamen). Neben einer gewissen Menge Malonsäureester konnten hübsche Krystallblättchen vom Schmp. 87—88° in ca. 50-procentiger Ausbeute isolirt werden.

0.1203 g Sbst.: 0.2407 g CO₂, 0.0699 g H₂O. — 0.1414 g Sbst.: 0.2811 g CO₂, 0.0835 g H₂O.

C₁₅H₂₂O₃. Ber. C 54.54, H 6.67.

Gef. » 54.34, 54.22, » 6.43, 6.56.

Mol.-Gew., kryoskopisch in Benzol,

C₃₀H₄₄O₁₆. Ber. 660. Gef. 598 und 671.

Auch dieser zweite bimolekulare Dicarboxylglutaconsäureester besass allen Reactionen nach keinen Enolcharakter und enthielt keine doppelten Kohlenstoffbindungen.

Bemerkenswertherweise liess er sich mit gleicher Leichtigkeit, wie sein Isomeres, durch Natriumäthylat wieder in den monomolekularen Enolester überführen.

¹⁾ Ann. d. Chem. 245, 146 [1838].

Die Hydrolisirung mit Salzsäure gab noch kein sicheres Resultat.

Alle diese Thatsachen zwingen zu der Annahme, dass sich der ölige Enol-Dicarboxylglutaconsäureester zwar desmotrop verhält, aber mit dem Verschwinden des Enolcharakters zugleich Bimerisation zu einer gesättigten Verbindung von auffallend wechselnder Beständigkeit eintritt.

Im Hinblick auf diese Ergebnisse war es natürlich angezeigt, die früher über Isaconitsäureester veröffentlichten Versuche in einiger¹⁾ Beziehung nochmals zu prüfen, eventuell zu ergänzen.

Auf Grund der dort beschriebenen Beobachtungen und Reactionen glaubte ich bei genanntem Ester die Existenz von zwei Tautomerieformen, beide monomolekularer Natur, genügend nachgewiesen zu haben.

Der Umstand freilich, dass trotz sachkundigster²⁾ Ausführung der Molekulargewichtsbestimmungen nur die Siedemethode in Aether auf monomolekularen Ester genau stimmende Werthe (Ber. 258 und Gef. 250—260) ergab, während nach dem Verfahren der Gefrierpunktserniedrigung in Benzol und Xylol 452 und 460 gefunden wurde, liess wegen seiner Unerklärbarkeit ein gewisses Gefühl zweifelnden Unbehagens zurück, ob hier wirklich der einfachmolekulare, echte Isaconitsäureester vorläge?

Durch die nachstehend mitgetheilten Untersuchungen ist nun hierin Klarheit geschaffen worden.

Macht schon das in vieler Beziehung ähnliche Verhalten des dicarboxylirten Glutaconsäureesters mit dem des monocarboxylirten es an sich höchst wahrscheinlich, dass auch beide Piperidin-Umwandlungsproducte bimolekular seien, so konnte der Beweis dafür auf folgendem Wege erbracht werden.

Hr. Weiss fand, dass aus dem mittels Piperidin gewonnenen, sogenannten Keto-Isaconitsäureester bei dessen Verseifung durch Salzsäure nicht die zu erwartende Glutaconsäure vom Schmp. 137°, sondern eine Glutaconsäure vom Schmp. 207° entstanden war.

0.2235 g Sbst.: 0.3787 g CO₂, 0.0928 g H₂O. — 0.2352 g Sbst.: 0.3975 g CO₂, 0.0961 g H₂O.

C₅H₆O₄. Ber. C 46.15, H 4.62.
Gef. » 46.21, 46.09, » 4.62, 4.53.

Dieses Resultat liess anfangs glauben, man habe in der neuen, in hübschen Prismen krystallisirenden Säure die noch unbekannte stereoisomere Glutaconsäure vor sich; allein die ebullioskopische, in Wasser ausgeführte Molekulargewichtsbestimmung sprach sicher für Bimolekularität. Gef. 224 und 237, Ber. f. C₁₀H₁₂O₈ 260.

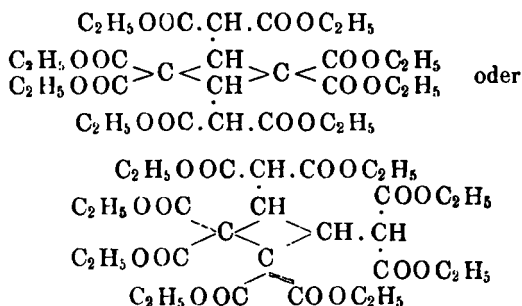
¹⁾ Diese Berichte 31, 2753 [1898].

²⁾ Diese Berichte 31, 2755 [1898], Anmerkung.

Berücksichtigt man, dass H. v. Pechmann¹⁾ bei einem Condensationsversuche von Glutaconsäure- mit Ameisensäure-Methylester als ganz unerwartetes Product einen bimolekularen Glutaconsäureester erhielt, der bei der Hydrolyse ebenfalls eine in Prismen krystallisirende Säure vom Schmp. 207° lieferte, so ist wohl nicht daran zu zweifeln, dass diese beiden Biglutaconsäuren mit einander identisch sind.

Hr. v. Pechmann²⁾ spricht in einer weiteren Abhandlung, in welcher über eine ähnlich dargestellte Dicrotonsäure berichtet wird, die sich als eine aliphatische ungesättigte Säure erwiesen hat, bezüglich seiner Biglutaconsäure die Ansicht aus, dass diese als eine gesättigte cyclische Verbindung aufgefasst werden müsste.

Auch ich bin genau zu der gleichen Anschauung gekommen, und, obgleich die aufklärenden Versuche noch nicht abgeschlossen sind, so stehe ich nicht an, auszusprechen, dass mir die nachstehende Formulierung für das chemische Verhalten der oben beschriebenen bimolekularen Dicarboxylglutaconsäureester den passendsten Ausdruck zu geben scheint:



Zur Begründung dieser sich vom »Cyclobutan« ableitenden Formeln, zwischen welchen eine Entscheidung noch nicht zu treffen ist, darf man folgende Punkte hervorheben:

1. Die Entstehung einer Doppelmolekel im obigen Sinne verliert ihr Auffälliges, wenn man sie vergleicht mit der so äusserst leicht vorsichgehenden Bimerisirung des Methylenmalonsäureesters, wie sie von mehreren Forschern³⁾ übereinstimmend beobachtet wurde; kann man doch den echten Propen- ω_2 - ω'_2 -tetracarbonsäureester einfach als malonisirten Methylenmalonsäureester auffassen.

2. Ungezwungen erklärt sich der äusserst leichte Angriff von Natriumäthylat auf die beiden isomeren bimolekularen Ester vom Schmp. 103° und 88°.

¹⁾ Diese Berichte 32, 2301 [1899]. ²⁾ Diese Berichte 33, 3324 [1900].

³⁾ Zelinsky, diese Berichte 22, 3294 [1889]; Komppa, Chem. Centralblatt 1898, II, 1169; Perkin und Bottomley, J. Chem. Soc. London 77, 234–309 [1900].

Befremdend ist allerdings zunächst die hierbei so überaus glatt stattfindende Depolymerisierung und Umbildung in den monomolekularen Enol-Dicarboxylglutaconsäureester.

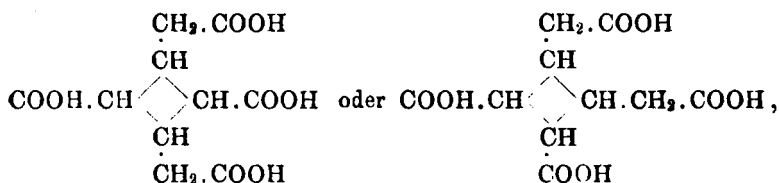
Zieht man aber die neuerdings von W. H. Perkin¹⁾ und Bottomley gemachte interessante Beobachtung, dass der Dinatriumpentanhexacarbonsäureester,



ganz überraschend leicht — schon beim Angriff von Methylenjodid in Benzol oder von Barythydratlösung — gespalten wird, in Betracht, so scheint mir die Annahme berechtigt, dass auch im vorliegenden Falle der Eintritt von zwei Natriumatomen einen stark lockernden Einfluss auf die ganze Molekel ausübe.

3. Die Formeln lassen auch die Existenz von zwei Isomeren — wie sie wirklich gewonnen werden konnten — voraussetzen. Entweder sind dieselben nun structurisomer entsprechend den oben gegebenen Schemata, oder aber sie können auch als stereoisomere Derivate einer der beiden Formeln, im Sinne der *cis-trans*-Isomerie aufgefasst werden, je nachdem sich die beiden Malonestergruppen auf einer Seite der Ringebene des Cyclobutans oder je eine auf den entgegengesetzten Seiten befinden.

4. Weiter gestatten die beiden Formelbilder in den Verseifungsproducten der Ester durch Säuren, unter Erhaltung des Cyclotetramethylenringes, die mögliche Entstehung von je fünf stereoisomeren Tetracarbonsäuren,



als *cis-trans*-Configurationen anzunehmen.

Die zwei schon isolirten Biglutaconsäuren (Schmp. 207° und 234°) wären hier einzureihen, wobei allerdings über die Anordnung der Gruppen im »Cyclobutan« zunächst nichts ausgesagt werden kann.

Vielleicht lässt das Studium der Anhydride einen aufklärenden Einblick gewinnen.

5. Endlich darf wohl noch erwähnt werden, dass das Allgemeinverhalten der besprochenen Bimeren sich gut in Vergleichung stellen lässt mit dem der schon bekannten, als Cyclobutan-Abkömmlinge betrachteten Verbindungen, deren Kenntniss wir hauptsächlich W. H.

¹⁾ loc. cit.

Perkin¹⁾ jun. verdanken. Dann aber lehrte auch v. Baeyer²⁾ unter den Abbauprodukten des Pinens in den Picean $\left[(\text{CH}_3)_2\text{C} < \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{smallmatrix} > \text{CH}_2 \right]$ -Derivaten Verbindungen kennen, die je nach der Natur und der Vertheilung ihrer am Ringe haftenden Atomgruppen grosse oder auch keine Neigung zur Aufspaltung des Ringes zeigten.

Auch hiernach erscheint die Annahme eines Tetramethylenringes vereinbar mit den Eigenschaften der neuen Bimeren sich, als Octocarbonsäureester, durch alkalische Mittel leicht depolymerisiren zu lassen, dagegen, nach Uebergang in Tetracarbonsäuren, sich sehr beständig zu zeigen.

Die hier skizzirten Untersuchungen sollen nach ihrer eingehenderen Ausarbeitung, die hoffentlich auch noch weitere Thatsachen zur Sicherstellung der dargelegten Anschauungen ermitteln lassen wird, an anderer Stelle veröffentlicht werden.

106. Rud. Wegscheider: Ueber die Veresterung der 3-Nitrophthalsäure.

(Eingegangen am 8. März 1901.)

In einer soeben erschienenen Arbeit³⁾ geben W. Marckwald und Alex. McKenzie an, dass sie bei der Veresterung von 3-Nitrophthalsäure mit Amylalkohol zu Resultaten gekommen seien, welche von den von mir und Lipschitz⁴⁾ bei der Darstellung von Methylestersäuren erhaltenen theilweise abweichen. Unsere Befunde fassen sie dahin zusammen, dass bei der Esterification mit Salzsäure oder Schwefelsäure ausschliesslich β -Estersäure, bei der Einwirkung von Methylalkohol auf das Anhydrid hingegen nur die isomere (α -)Estersäure entstehe. Sie selbst haben in beiden Fällen auch die isomeren Estersäuren, bei der Veresterung mit Mineralsäuren auch noch Neutralester (freilich in untergeordneter Menge) erhalten.

Die von Marckwald und McKenzie erwähnte Abweichung zwischen ihren und unseren Resultaten liegt aber in der That nicht vor. Die Entstehung von Neutralester bei der Veresterung mit Mineralsäuren wurde auch von Lipschitz und mir beobachtet⁵⁾. Eine

¹⁾ Diese Berichte 16, 1793 [1883] u. diese Berichte 26, 2243 [1893].

²⁾ Diese Berichte 29, 2775 [1896].

³⁾ Diese Berichte 34, 486 [1901]. ⁴⁾ Monatsh. f. Chem. 21, 787 [1900].

⁵⁾ A. a. O. S. 789, 790, 791. Die erzielten Ausbeuten an Neutralester waren 4, 21 und 3 pCt. der theoretischen.