

**272. Ferdinand Henrich: Zur Kenntniss des Glutaconsäureesters.**

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 29. April 1902.)

In mehreren Abhandlungen<sup>1)</sup> habe ich gezeigt, dass die Methylen-Gruppe des Glutaconsäureesters in ähnlicher Weise reactionsfähig ist, wie die im Acetessigester, Malonester und ähnlichen Verbindungen. Die weitere Untersuchung des Glutaconsäureesters erlitt einige Verzögerung durch die Schwierigkeit der Materie und durch äussere Umstände, indessen wurde sie seit der letzten Veröffentlichung nie unterbrochen. Obwohl die vorhandenen Resultate noch keine genügende Abrundung erfahren haben, möchte ich einige derselben schon jetzt veröffentlichen, um meinen Mitarbeitern und mir die weitere Bearbeitung dieses Gebietes zu sichern, denn aus der Chemiker-Zeitung vom 8. März, S. 221, ersehe ich, dass auch von anderer Seite die Reactionen des Glutaconsäureesters studirt werden.

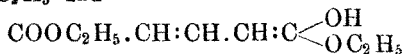
Das Natriumsalz des Glutaconsäureesters erhält man besser als früher<sup>2)</sup> angegeben, durch Erhitzen einer Lösung von Glutaconsäureester in absolutem Aether mit metallischem Natrium. Das intensiv gelb gefärbte Salz, auf diese Weise dargestellt, ist wesentlich beständiger als das durch Fällen der alkoholischen Lösung mit Aether erhaltene. Es konnte analysirt werden, wobei sich zeigte, dass ein Atom Natrium in das Molekül eingetreten ist.

0.0664 g Natriumsalz hinterliessen nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure 0.0228 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_4\text{Na}$ . Ber. Na 10.08. Gef. Na 10.48.

Der Natriumglutaconsäureester scheint auch in wässriger Lösung in der Kälte für kurze Zeit beständig zu sein, denn die eiskalte wässrige Lösung bleibt einige Zeit durchsichtig und gelb, trübt sich aber später. Beim Einleiten von trockenem Ammoniak in eine Lösung von Glutaconsäureester in trockenem Benzol entsteht eine geringe Trübung, die sich bald in feine Nadelchen auflöst. Es scheint mir, dass der Glutaconsäureester, wie er im Laboratorium dargestellt wird, ein Gemisch der beiden Verbindungen:

$\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$  und



ist. Das wird durch die Molekularrefraction bestätigt<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 2103; 32, 668. Wiener Monatshefte 20, 539.

<sup>2)</sup> Monatshefte 20, 546.

<sup>3)</sup> Monatshefte 20, 553.

**Dimethylglutaconsäure.** Die früheren Mittheilungen wurden durch eine Molekulargewichtsbestimmung nach der Landsberger'schen Methode ergänzt.

**Lösungsmittel:** Aether:

0.6138 g Substanz erhöhten den Siedepunkt von 25.9 g Aether um 0.32°. Ber. M 158. Gef. M 160.

Die Beziehung meiner Dimethylglutaconsäure zu der von Perkin und Lawrence<sup>1)</sup> konnte noch nicht aufgeklärt werden.

**Reduction der Dimethylglutaconsäure.** Mit Natrium-amalgam liess sich Dimethylglutaconsäure unter den gewöhnlichen Bedingungen nicht reduciren, wohl aber mit Jodwasserstoff und Phosphor. Je 0.5 g Dimethylglutaconsäure wurden mit 5 g concentrirter Jodwasserstoffsäure und 0.5 g rothem Phosphor 3 Stunden im Rohr auf 200° erhitzt. Nach dem Abdampfen der vom Phosphor getrennten Lösung hinterblieb eine Krystallmasse, die zuerst aus Wasser, dann aus Benzol umkrystallisirt wurde. So erhält man zu Drusen vereinigte Krystalle vom Schmp. 100—106°. In Sodalösung sind sie gegen Permanganat beständig und stimmen ihrer Analyse nach sehr gut auf Dimethylglutarsäure.

0.119 g Sbst.: 0.2291 g CO<sub>2</sub>, 0.0807 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 52.5, H 7.5.

Gef. » 52.5, « 7.6.

Ihrem Schmelzpunkt nach sind sie aber nicht identisch mit der Dimethylglutarsäure, die Blaise<sup>2)</sup> sowohl durch Oxydation von Campholensäure als auch von Lauronolsäure erhielt und welche bei 84° schmilzt. Die Kostbarkeit meines Materials gestattete bisher noch keine eingehendere Untersuchung.

**Condensation von Glutaconsäureester mit Aldehyden.**

Als Glutaconsäureester und Acetaldehyd im Verhältniss 1 Mol. : 1 Mol. unter Zusatz von Diäthylamin in Kältemischung zusammengebracht wurden, spaltete sich nach einiger Zeit Wasser ab. Das getrocknete Reactionsgemisch wurde der fractionirten Destillation im Vacuum unterworfen, lieferte aber keine constant siedenden Producte. In sehr geringer Menge wurde indessen eine Fraction erhalten, deren Analyse auf die Formel :

COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.CH:CH.C.COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> stimmt.

CH.CH<sub>3</sub>

0.1783 g Sbst.: 0.4088 g CO<sub>2</sub>, 0.1191 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 62.3, H 7.6.

Gef. « 62.53, « 7.5.

<sup>1)</sup> Journ. chem. Soc. 81, 246.

<sup>2)</sup> Bull, 21, 623; Vergl. auch Tiemann, diese Berichte 28, 2176, 30, 254; Perkin, Soc. 73, 846.

Nicht günstiger verlief die Einwirkung von 1 Mol. Acetaldehyd auf 2 Mol. Glutaconsäureester unter Zusatz von etwas Diäthylamin bei Zimmertemperatur. Auch hier trübte sich die Flüssigkeit nach einiger Zeit unter Abscheidung von Wasser. Nachdem sie einen Tag gestanden hatte, wurde mit Aether aufgenommen, getrocknet und der fractionierten Destillation im Vacuum bei 14 mm unterworfen. Wieder destillierte das Product höchst unconstant und unter Zersetzung. Die letzte Fraction bestand aus einigen Tropfen, die bei 150—160° (14 mm) siedeten. Die Analyse derselben stimmte nur schlecht auf Aethylidendiglutaconsäureester:

0.1506 g Sbst. 0.3363 g CO<sub>2</sub>, 0.099 g H<sub>2</sub>O.

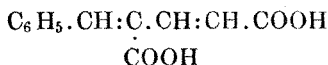
C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O<sub>8</sub>. Ber. C 60.2, H 7.5.

Gef. « 60.9, « 7.4.

Auch als mit der Sprengel'schen Quecksilberluftpumpe ein Vacuum von 5 mm erzeugt und in diesem destillirt wurde, blieb die Zersetzung unter Dampfentwicklung nicht aus.

Durch Condensation von Acetaldehyd und anderen aliphatischen Aldehyden mit Glutaconsäureester unter Anwendung anderer alkalischer Condensationsmittel konnten bisher keine reinen und einheitlichen Producte erhalten werden.

Glatter verläuft die Condensation mit aromatischen Aldehyden, welche Hr. Nachtigall soeben eingehender studirt. Wenn man molekulare Mengen von Benzaldehyd und Glutaconsäureester unter Kühlung mit Eiswasser mit methylalkoholischem Kali versetzt und dann einige Tage bei Zimmertemperatur stehen lässt, so hat sich ein weisser, körniger Niederschlag in reichlicher Menge abgeschieden. Derselbe erwies sich als das Kaliumsalz der Benzalglutaconsäure,



0.1533 g Sbst.: 0.3822 g CO<sub>2</sub>, 0.0685 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 66.1, H 4.6.

Gef. » 65.85, » 4.85.

Die Säure zersetzt sich bei 161° und spaltet beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Benzaldehyd ab. Eine Titration bestätigte, dass sie zweibasisch ist.

Mit *p*-Nitrobenzaldehyd, Salicylaldehyd u. a. wurden ebenfalls Condensationsproducte erhalten, deren Untersuchung im Gange ist.

Auch mit vielen Säureestern condensirt sich Glutaconsäureester beim Zusatz von Natriumalkoholat. Mit Oxalsäure und Cyanessigsäureester wurden feste Körper erhalten. Das Studium dieser Verbindungen ist noch nicht abgeschlossen. Besonders versuche ich, mit Hülfe von Glutaconsäureester Uebergänge der Fettreihe in die aromatische Reihe zu bewerkstelligen. Bekanntlich hat Franz Sachs in seinen schönen

Arbeiten über die Condensation aromatischer Nitrosoverbindungen mit Methylenderivaten (diese Berichte, 32, 2314 [1899]; 33, 959 [1900]) gezeigt, dass auch der Glutaconsäureester dieser Condensation fähig ist. Durch das liebenswürdige Entgegenkommen des Hrn. Dr. Sachs, für das ich ihm auch an dieser Stelle bestens danke, bin ich in der Lage, auch diese Reaction eingehender studiren zu können.

Einwirkung von Diazoniumchlorid auf Glutaconsäureester.  
(In Gemeinschaft mit Hrn. Reichenburg bearbeitet.)

Durch Einwirkung von 1 Mol. Diazoniumchlorid auf 1 Mol. Glutaconsäureester hatte ich die Diazoglutaconsäure<sup>1)</sup> erhalten. Die Darstellung dieser Verbindung gelingt am besten in essigsaurer Lösung nach folgender Vorschrift: 1.86 g Glutaconsäureester wurden in 50 ccm Sprit gelöst, mit 5 g krystallisirtem Natriumacetat in 5 ccm Wasser versetzt und mit Eiswasser gekühlt. Dazu tropfte eine 5-procentige Diazoniumchloridlösung, aus 0.93 g Anilin bereitet. Schon nach Zusatz des ersten Tropfens tritt Orangefärbung ein und im weiteren Verlauf trübt sich die Flüssigkeit durch Ausscheidung gelbrother Oeltropfen. Nach ungefähr einer Stunde wird mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung einmal mit Wasser gewaschen, in der Kälte der Aether verdunstet und dann das zurückbleibende Oel verseift.

Durch Einwirkung von 2 Mol. Diazoniumchlorid auf 1 Mol. Glutaconsäureester musste man in Anbetracht der schönen Arbeiten Pechmann's und Bamberger's erwarten, zu einem Formazyklkörper zu gelangen:

1.9 g Glutaconsäureester (1 Mol.) wurden in 200 ccm Sprit gelöst, mit 10 g Natriumacetat, in 10 ccm Wasser gelöst, versetzt und mit Eiswasser gekühlt. Lässt man dazu ziemlich rasch eine Diazoniumchloridlösung, aus 1.8 g Anilin (2 Mol.) bereitet, fließen, so beobachtet man intensive, stets zunehmende Orangefärbung. Nach etwa einer Viertelstunde beginnen sich rothe Flöckchen auszuscheiden, deren Menge man durch vorsichtigen, successiven Wasserzusatz vermehren kann. Nach vollendeter Abscheidung wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen, auf Thon getrocknet, und aus Benzol und Ligroin umkrystallisirt. Man erhält auf diese Weise rubinrothe, wundervolle Krystalle von intensivem Metallglanz, die nach viermaligem Umkrystallisiren den constanten Schmelzpunkt von 117° zeigen. Der Körper zeigt die Bülow'sche Reaction sehr schön und gleicht in vieler Hinsicht den Formazyklkörpern. Wenn trotzdem stimmende Analysen noch nicht erhalten wurden, so mag dies zum Theil an der leichten Zersetzlichkeit, zum Theil daran liegen, dass der Körper anders zusammengesetzt ist, als man nach den Analogien mit Acet-

<sup>1)</sup> Monatshefte 20, 565.

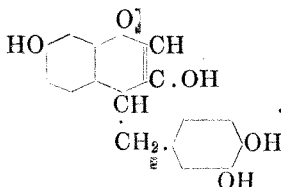
essigester etc. erwarten musste. Ich enthalte mich absichtlich, schon jetzt Vermuthungen über die mögliche Zusammensetzung zu äussern, um später darüber ausführlich berichten zu können. Erwähnt sei nur, dass der Körper mit Essigsäureanhydrid in einen neuen von Schmp. 162° übergeht, der die Bülow'sche Reaction nicht mehr giebt. Derselbe Körper scheint zu entstehen, wenn man die ätherische Lösung des vermeintlichen Formazylkörpers mit einigen Tropfen Eisessig bei Zimmertemperatur versetzt. Auch Reductionsproducte dieser Körper wurden dargestellt, ihre Untersuchung ist aber noch nicht abgeschlossen.

Ich bitte die Fachgenossen, mir das Studium des Glutaconsäureesters noch einige Zeit überlassen zu wollen, zumal im hiesigen Institut mehrere Untersuchungen darüber im Gange sind.

### 273. St. v. Kostanecki und V. Lampe: Studien über das Brasilin.

(Eingegangen am 25. April 1902.)

Vor drei Jahren haben Feuerstein und Kostanecki<sup>1)</sup> ermittelt, dass im Brasilin ein  $\gamma$ -Pyrenring vorhanden ist und haben in Folge dessen dem Brasilin die folgende Constitutionsformel zuertheilt:



In der heutigen Mittheilung referiren wir über Versuche, die angestellt wurden, um diese Formel auf ihre Richtigkeit zu prüfen.

Zunächst möchten wir aber die HH. Gilbody, W. H. Perkin und Yates<sup>1)</sup> darauf aufmerksam machen, dass durch die Auffindung der *m*-Hemipinsäure,  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{COOH}$ , unter den Oxydationsproducten

des Brasilintrimethyläthers keineswegs die Formel von Feuerstein und Kostanecki widerlegt worden ist. Feuerstein und Kostanecki haben angegeben, dass bei der Oxydation des Brasilintrimethyläthers ein Phenanthrenderivat entstehen kann. Falls diese Annahme nicht zutreffen sollte, so liess die vorgeschlagene Formel noch eine

<sup>1)</sup> Journ. of chem. Soc. 79, 1396.