

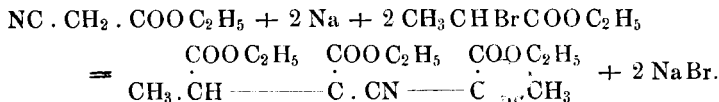
61. N. Zelinsky und N. Tschernoswitow: Ueber stereoisomere Dimethyltricarballysäuren.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium Moskau.]

(Eingegangen am 6. Februar.)

Die bei den substituirten Bernstein- und Glutarsäuren von verschiedenen Forschern gefundenen Isomerieverhältnisse und beobachteten Uebergänge der einen Modification in die andere liessen es wünschenswerth erscheinen, die symmetrisch bisubstituirten Tricarballysäuren daraufhin zu studiren. Bisher sind solche Verbindungen nicht dargestellt und untersucht worden; die Theorie liess aber voraussehen, dass hierbei ähnliche Erscheinungen auftreten würden, und weiterhin war zu erwarten, dass die beiden zu erhaltenden stereoisomeren Säuren mit der gleichen Leichtigkeit die ihnen entsprechenden Anhydroverbindungen geben würden, was bekanntlich bei symmetrisch bisubstituirten Bernstein- und Glutarsäuren nicht der Fall ist. In Folgendem seien die Resultate unserer Untersuchung über symmetrische Dimethyltricarballysäuren zusammengestellt.

Als Ausgangsproduct wählten wir Dimethylcyantricarballysäureester¹⁾, der vor einiger Zeit von Barthe beschrieben, aber nicht weiter untersucht worden ist. Wir veränderten die Reaktionsbedingungen von Barthe, indem wir 2 Mol. Brompropionsäureester auf 1 Mol. Cyanessigsäureester in Gegenwart von 2 Atomen Natrium nach folgender Gleichung einwirken liessen:



Zu dem Alkoholat (46 g Natrium in 500 g absol. Alkohol) wurden am Rückflusskühler 113 g Cyanessigsäureester zugegeben und alsdann 362 g Brompropionsäureester portionsweise unter beständigem Schütteln zufließen lassen. Hierbei trat freiwillige Erwärmung auf, unter gleichzeitiger Abscheidung von Bromnatrium. Die Reaction wurde durch 5ständiges Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Das in üblicher Weise isolirte Reactionsproduct, ein dickes, schwach dunkel gefärbtes Oel, wurde im Vacuum bei 17 mm Druck fractionirt und zwei Fractionen erhalten:

I. 160—190° = 50 g; II. 190—210° = 166 g, wobei fast Alles bei 195—197° überging. Dieselbe Fraction siedete bei 30 mm Druck bei 114—215°. Die Stickstoffbestimmung ergab:

Analyse: Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{NO}_6$

Procente: N 4.47.

Gef. » » 4.60.

¹⁾ Ann. d. Chem. et de Phys. [1892] 281.

Somit war die Reaction in der gewünschten Weise verlaufen und lag der Dimethylcyantricarballylsäureester vor.

Die zweite Fraction (190 — 210°) wurde mit dem gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure und derselben Menge Wasser am Steigrohr unter mehrstündigem Erhitzen verseift. Um ein Verkohlen und starke Dunkelfärbung zu vermeiden, wurde von Zeit zu Zeit Wasser zur Verseifungsmasse zugefügt. Beim Abkühlen der Reactionsmasse schied sich im Kolben eine Krystallkruste ab. Durch Zusatz einer geringen Menge Wasser zu dem dickflüssigen Kolbeninhalt schied sich ein weiterer reichlicher Antheil der organischen Säure ab. Die rohe Säure wurde abgesogen und mit wenig Wasser gewaschen. Die Krystalle wurden unter Zuhülfenahme von Thierkohle in Wasser gelöst und die farblose, filtrirte Lösung auf dem Wasserbade etwas eingengt. Die nach längerem Stehenlassen zuerst ausgeschiedenen Krystalle (in geringer Menge: 3 g) wurden mehrmals aus heissem Wasser, in dem sie schwer löslich waren, umkrystallisirt. Sie zeigten zuletzt einen Schmp. 203—204°, der gleichzeitig auch ihr Zersetzungspunkt ist. (Wasserabspaltung.)

Analyse: Ber. für $C_8H_{12}O_6$.

Procente: C 47.05, H 5.88.

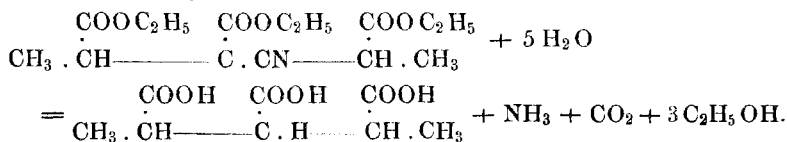
Gef. » » 47.33, » 6.07.

Die Titration mit Natronlauge (1 ccm 0.00435 NaOH) stimmte für eine dreibasische Säure:

0.1081 g Säure verbrauchten 14.6 ccm Natronlauge

Ber. für $C_8H_{12}O_6$ 14.59 « «

Somit war bei der Verseifung Dimethyltricarballylsäure nach folgender Gleichung entstanden:



Die Säure (203 — 204°) ist in Wasser schwer löslich (bei 20° lösen 100 Th. Wasser 2.73 Th. Säure), ebenso in kochendem Aceton, unlöslich in Benzol, Ligroin, Chloroform, dagegen verhältnissmässig leicht löslich in Alkohol und in Aether. Bei langsamer Krystallisation aus Wasser wird sie in eigenartigen, völlig asymmetrischen Prismen erhalten, welche seltene und interessante krystallographische Verhältnisse aufweisen und über welche später berichtet werden soll.

Anhydrisirung der Säure 203 — 204°.

Erwärmt man die Säure 203 — 204° mit einem kleinen Ueberschuss von Acetylchlorid auf dem Wasserbade, so tritt Lösung ein. Das Reactionsproduct, über Aetzkali ins Vacuum gestellt, bildete nach

3 Tagen eine harte Krystallmasse, welche sich vollständig in Chloroform in der Kälte löste. Durch Zusatz von Petroleumäther bis zur beginnenden Trübung wurde die Verbindung in kleinen Krystallaggregaten erhalten vom Schmp. 111—113°. Die Analyse ergab:

Ber. für $C_8H_{10}O_5$.

Procente: C 51.61, H 5.37.
Gef. » » 51.49, » 5.33.

Somit war die Anhydrosäure entstanden. Durch Erwärmen derselben mit Wasser wurde ausschliesslich die Ausgangssäure vom Schmp. 203 bis 204° wiedergewonnen.

Beim Erwärmen der Säure 203—204° auf 210° im Oelbade wurde gleichfalls Wasserabspaltung nachgewiesen. Das Reactionsproduct — eine dicke, durchsichtige, zähe Masse — wurde analysirt.

Analyse: Ber. für $C_8H_{10}O_5$.

Procente: C 51.61, H 5.37.
Gef. » » 51.36, » 5.33.

Aus einem Gemisch von Chloroform und Petroleumäther schied sich die Verbindung in ölförmigen Tropfen ab, welche erst nach längerer Zeit krystallinisch erstarrten. In Wasser löste sich diese Anhydrosäure leicht; aus der eingengten wässrigen Lösung schieden sich keine Krystalle aus, sondern wurde erst nach Verdunsten der gesamten Wassermenge über Schwefelsäure eine weisse krystallinische Masse erhalten, welche bei 146—147° schmolz und etwas über 150° erhitzt sich unter Wasserabspaltung zersetzte.

Analyse: Ber. für $C_8H_{12}O_6$.

Procente: C 47.05, H 5.88.
Gef. » » 47.03, » 5.99.

Somit war auf diesem Wege ein Uebergang der schwer löslichen und bei 203—204° schmelzenden Säure zu einer leicht löslichen und niedrig schmelzenden Säure von der gleichen Zusammensetzung erzielt worden. Dieselbe Säure wurde von uns auch, wie weiter zu ersehen, direct aus dem ursprünglichen Säuregemisch isolirt.

Nachdem aus der ursprünglichen wässrigen Lösung des erhaltenen Verseifungsproductes die höher schmelzende Säure 203—204° abgetrennt worden war, wurde der Rest einer fractionirten Krystallisation unterworfen. Die innerhalb grösserer Intervalle schmelzenden Fractionen wurden aus Essigäther und Ligroin einzeln umkrystallisirt, wobei als Endresultat drei Fractionen erhalten wurden vom Schmelzpunkte:

I. 140—150°	} unter Zersetzung.
II. 140—142°	
III. 170—172°	

Die Analyse dieser 3 Fractionen ergab:

Analyse: Ber. für $C_8H_{12}O_6$.

Procente: C 47.05, H 5.88.

Gef. » » 47.22, 47.22, 47.32, » 5.95, 5.92, 5.88.

Somit wiesen alle erhaltenen Fractionen dieselbe Zusammensetzung auf, mussten aber immer noch als Gemische aufgefasst werden. Nach vielen Vorversuchen haben wir zur Trennung der bei der Reaction erhaltenen Säuren von derselben Zusammensetzung den sichersten, wenn zwar langwierigen Weg der Trennung aus wässriger Lösung vorgenommen. Durch Einführen eines Krystalles der Säure 203—204° in die concentrirte wässrige Lösung des Säuregemisches wurden die letzten Antheile der schwer löslichen Säure entfernt. Bei systematisch fortgesetzter Krystallisation wurden im Endresultat folgende zwei krystallinische Säuren erhalten:

a) Schmelzpunkt 175—176° unter Wasserabspaltung.

b) » 148—149° (Zersetzung bei 152°).

Die Säure a) 175—176° wurde aus Wasser in harten opaken Krusten erhalten:

Analyse: Ber. für $C_8H_{12}O_6$.

Procente: C 47.05, H 5.88.

Gef. » » 46.94, » 5.82.

Die Titration mit Natronlauge wies auf eine dreibasische Säure hin:

0.1217 g Säure erforderten 16.3 ccm Natronlauge.

Ber. für $C_8H_{12}O_6$ 16.46 » » (0.00435).

Aus einem Gemisch von Aceton und Toluol wurde dieselbe Säure von unverändertem Schmelzpunkt 175—176° in Form zerstreut auftretender, strahlenförmig gruppirter Nadeln erhalten. Die durch Titration bestimmte Löslichkeit dieser Säure in Wasser ergab: 100 g Wasser von 17° lösen 19.56 g der Säure.

Sie ist leicht löslich in Aceton, dagegen unlöslich in Chloroform, Benzol und in Ligroin.

Die Säure b) 148—149° wird aus Wasser in dünnen Nadeln erhalten.

Analyse: Ber. für $C_8H_{12}O_6$.

Procente: C 47.05, H 5.88.

Gef. » » 47.08, » 6.01.

Die Titration, gleichfalls auf eine dreibasische Säure hindeutend, ergab:

auf 0.1527 g Säure 20.5 ccm Natronlauge.

Ber. für $C_8H_{12}O_6$ 20.64 » » (0.00435).

Auch bei dieser Säure änderte sich der Schmelzpunkt nicht mehr bei fortgesetzter Krystallisation. Die Säure ist sehr leicht löslich in Wasser und Aceton, sehr schwer löslich selbst in viel heissem Benzol und Chloroform, und unlöslich in Petroleumäther.

Anhydrisirung der Säuren a und b.

Säure a 174—175°. Beim Erhitzen der Säure mit einem geringen Ueberschuss von Acetylchlorid auf dem Wasserbade verwandelte sie sich in eine flüssige Anhydrosäure, welche auch bei längerem Stehenlassen über Aetzkali im Vacuum nicht krystallisirte (im Gegensatz zu dem oben erwähnten Anhydrid der Säure 203—204°); dieses Anhydrid löste sich leicht und vollständig in der Kälte in Benzol und Chloroform. Durch Hinzufügen von Ligoïn zu der Chloroformlösung wurde das Anhydrid in 3 verschiedenen Fractionen als öliges Product erhalten, welche nach einiger Zeit krystallinisch erstarrten. Die erste Fraction wurde nach dem Abpressen auf einer Thonplatte nochmals umkrystallisirt (Chloroform und Ligoïn) und bei 118—128° schmelzende Krystalle erhalten, bei nochmaliger Krystallisation wurden rhombische Prismen von gleichem Schmelzpunkt 118—128° erhalten, welche in Wasser gelöst in die Säure vom Schmelzpunkt 175—176° wieder übergingen. — Die zweite Fraction (aus Chloroform und Ligoïn) in geringer Menge erhalten, ergab nach dem Auflösen in Wasser gleichfalls die Säure 175—176°. — Die dritte Fraction des Anhydrids gab gegen das Ende verjüngte rhombische Krystalle vom Schmelzpunkt 129—130°, welche unter Wasseraufnahme gleichfalls die Ausgangssäure 175—176° lieferten. Die Analyse dieser Anhydrosäure ergab:

Analyse: Ber. für $C_8H_{10}O_5$.

Procente: C 51.61, H 5.37.

Gef. » » 51.38, » 5.41.

Somit hatten wir auch für diese Säure das entsprechende Anhydrid 129—130° erhalten, das vollständig wieder in die Ausgangssäure überführbar war.

Beim Erhitzen der Säure 175—176° für sich im Oelbade auf 200° wurde nach erfolgter Wasserabspaltung eine zähe wasserklare Masse erhalten (ähnlich dem oben beschriebenen Product aus der Säure 203—204°), welche analysirt wurde.

Analyse: Ber. für $C_8H_{10}O_5$.

Procente: C 51.61, H 5.37.

Gef. » » 51.99, » 5.49.

Unter Aufnahme der Elemente des Wassers ergab diese Anhydrosäure wieder die Ausgangssäure 175—176°. Somit gelang es uns nicht, auf dem Wege des Anhydrids zu einer anderen als der Ausgangssäure 175—176° überzugehen.

Säure b 148—149°. Beim Behandeln mit Acetylchlorid, unter den gleichen oben beschriebenen Bedingungen, wurde ein in Chloroform leicht lösliches krystallinisches Product erhalten, welches unter Zuhülfenahme von Petroleumäther (bis zur Trübung) in rosettenartigen Nadelchen erhalten wurde vom Schmelzpunkt 117—119°.

Analyse: Ber. für $C_8H_{10}O_5$.

Procente: C 51.61, H 5.37.

Gef. » » 51.71, » 5.47.

Unter Wasseraufnahme ging diese Anhydrosäure wieder in die Ausgangssäure 148—149° über. Beim Erhitzen der Säure b 148—149° für sich auf 200° resultirte ein zähes durchsichtiges Anhydrid, das unter Wasseraufnahme wieder die Ausgangssäure 148—149° ergab.

Verhalten der Säuren a und b zu Salzsäure beim Erhitzen.

Beide Säuren gaben beim 12stündigen Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr mit einem Ueberschuss von Salzsäure (2 Vol. concentrirte Säure + 1 Vol. Wasser) auf 190—200° ein bei 167—175° schmelzendes Säuregemisch, aus dem in beiden Fällen beim Behandeln mit Wasser mit Sicherheit die schwerlösliche, höher schmelzende Säure 203—204° isolirt werden konnte. Ebenso lieferte die der Säure 148—149° entsprechende Anhydrosäure, Schmp. 117—119°, direct mit Salzsäure erhitzt, die Säure 203—204°.

Wir lassen der Uebersichtlichkeit wegen hier eine tabellarische Uebersicht der beobachteten Uebergänge folgen:

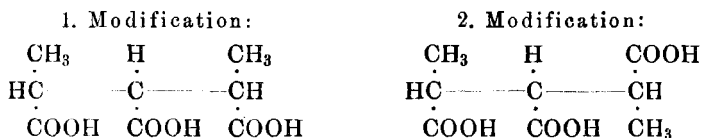
Fractionirung des Verseifungs- productes	Behandeln mit Acetylchlorid		Erhitzen auf 200—210°		Erhitzen mit Salzsäure auf 190—200°
	Anhydrid	nach Wasser- aufnahme: Säure	Anhydrid	nach Wasser- aufnahme: Säure	
Säure 203—204°	111—113°	203—204°	zähes, klares Oel	148—149°	203—204°
» 175—176°	129—130°	175—176°		175—176°	203—204°
» 148—149°	117—119°	148—149°		148—149°	203—204°

Somit entstehen bei der Verseifung¹⁾ des Dimethyleyantricarballylsäureesters drei ziemlich genau charakterisirte Säuren. Alle drei geben leicht beim Behandeln mit Acetylchlorid die ihnen entsprechenden Anhydrosäuren. Beim Erhitzen der Säuren für sich werden gleichfalls Anhydrosäuren erhalten, welche möglicherweise anderer Constitution sind, die aber mit Ausnahme des aus schwerlöslicher Säure entstandenen Products wieder unter Wasseraufnahme die zugehörigen Säuren liefern. Wenn die Reaction zwischen α -Brompropionsäureester und Cyanessigsäureester in normaler Weise verlaufen ist, so müssen wir annehmen, dass hier drei stereoisomere symmetrische

¹⁾ Aus 166 g des Dimethyleyantricarballylsäureesters wurden 80 g der krystallinischen Rohsäure — Dimethyltricarballylsäure — erhalten.

Dimethyltricarbaldehydsäuren vorliegen, obgleich in diesen Säuren nur zwei asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten sind. Für die Zusammengehörigkeit dieser drei Säuren spricht weiterhin auch der von uns beobachtete Uebergang derselben in eine und dieselbe hochschmelzende Säure 203—204° beim Erhitzen mit Salzsäure.

Die Structur der Dimethyltricarbaldehydsäuren ist die folgende:



Die räumlichen Verhältnisse der von der Theorie vorausgesehenen zwei Isomeren sind derart, dass sie beide leicht, ohne ihre stereo-isomere Natur zu ändern, Anhydrosäuren geben können, und dieser Punkt unterscheidet unsere Dimethyltricarbaldehydsäuren wesentlich von den symmetrischen disubstituirten Bernsteinsäuren und Glutarsäuren, die bekanntlich sich in ihren stereoisomeren Modificationen nicht mit derselben Leichtigkeit anhydrisiren lassen.

Welcher von den beiden oben skizzirten Modificationen die von uns erhaltenen Säuren einzeln entsprechen und wie die Stereostructure der gleichzeitig isolirten dritten Säure aufzufassen ist, müssen wir einstweilen dahingestellt sein lassen.

Charakteristisch für diese drei Säuren ist das Verhalten derselben beim Kochen der wässrigen Lösung mit Kupferacetat, indem in der Hitze eine blaugrüne Ausscheidung des Kupfersalzes erfolgt, welche sich beim Erkalten wieder löst¹⁾. Aehnlich verhält sich auch das Baryumsalz unserer Säure 175—176°, die beiden anderen Dimethyltricarbaldehydsäuren haben wir auf das Baryumsalz nicht geprüft.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

¹⁾ Ein ähnliches Verhalten zeigt bekanntlich Camphoronsäure; an die letztere erinnert auch weiterhin die leichte Anhydrisirung der Dimethyltricarbaldehydsäuren beim Schmelzen, sowie die in einem vorläufigen Versuch von mir gemachte Beobachtung, dass Dimethyltricarbaldehydsäure mit Aetzkalk destillirt ein Keton vom Siedepunkt 100—105° giebt. In seiner Arbeit »über die Verbindungen aus der Camphergruppe« erwähnt unter anderem Kachler (Ann. d. Chem. 159, 294) die Entstehung eines ketonartigen Körpers, Siedepunkt 105—115°, den er weiter nicht untersucht hat. Dieses lässt mich vermuthen, dass Dimethyltricarbaldehydsäure und Camphoronsäure zu einander in naher Beziehung stehen, und dass die Ansicht von Bredt (diese Berichte 26, 3049), dass Camphoronsäure — Trimethyltricarbaldehydsäure vorstellt — weitere Stützpunkte finden könnte.