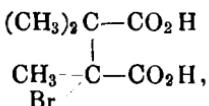


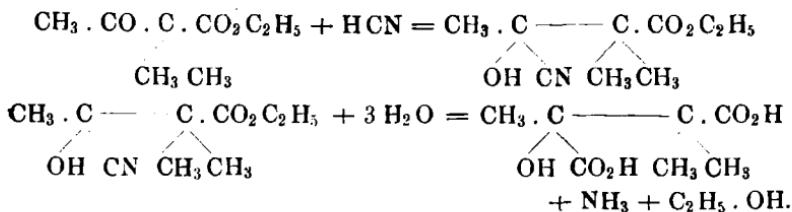
**280. K. Auwers und G. Frhr. v. Campenhausen: Ueber  
Oxytrimethylbernsteinsäure.**

(Eingeg. am 1. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

## Die Monobromtrimethylbernsteinsäure.



welche wir für Versuche zur Synthese der Camphoronsäure in grösseren Quantitäten darzustellen wünschten, ist durch Bromirung der Trimethylbernsteinsäure nur ziemlich schwierig zu erhalten. Es sollte daher geprüft werden, ob sich vielleicht die entsprechende Oxsäure bequem gewinnen und in die bromirte Säure umwandeln lasse. Zu der Oxsäure konnte man durch Anlagerung von Blausäure an den Dimethylacetessigester und Verseifung des Additionsproduktes gelangen:



Es stellte sich jedoch bald heraus, dass die Ausbeuten an Oxy-säure so gering waren, dass die Darstellung der Bromtrimethylbernsäure durch Bromirung der Stammsubstanz lohnender erschien. Da indessen Tiemann und Semmler<sup>1)</sup> bei dem Abbau des Pinens durch Oxydation eine Verbindung erhalten hatten, die sie als Oxy-trimethylbernsäure auffassten, und diese Säure hierdurch an Interesse gewonnen hatte, wurden auf dem angegebenen Wege einige Gramme reiner Säure dargestellt, um diese Substanz charakterisiren zu können und einen Vergleich der synthetisch gewonnenen Säure mit der aus Pinen erhaltenen zu ermöglichen.

## Darstellung der Oxytrimethylbernsteinsäure.

Die Anlagerung von Blausäure an den Dimethylacetessigester wurde zuerst genau nach der Vorschrift, welche Michael<sup>2)</sup> für die Darstellung der  $\beta$ -Hydroxybrenzweinsäure gegeben hat, ausgeführt. 16.5 g fein gepulvertes Cyankalium ( $1\frac{1}{2}$  Mol.) wurden in einer Stöpselflasche mit einer Auflösung von 25 g (1 Mol.) Dimethylacetessigester in 75 g Aether überschichtet. Die Flasche wurde darauf mit Eis gekühlt und die berechnete Menge (22 g 36 proc. Säure) Salzsäure in

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 1351.

<sup>2)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2] 46, 79.

Portionen zu 2 ccm unter steter Kühlung und Schütteln hinzugegeben. Die Flasche blieb zwei Wochen fest verschlossen bei Zimmertemperatur stehen; ihr Inhalt färbte sich allmählich braun. Nach Verlauf dieser Zeit wurde die ätherische Schicht auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand mit einem grossen Ueberschuss von Salzsäure 6 Std. erhitzt, die Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Essigäther mehrfach ausgekocht. Nach dem Abdestilliren des Esters hinterblieb eine dickliche, dunkle Flüssigkeit, die nicht zum Krystallisiren zu bringen war. Zur Reinigung wurde das Product im Vacuum destillirt, wobei unter 30 mm Druck bei 160—180° ein bräunliches Oel überging, das in wässriger Lösung mit Thierkohle gekocht wurde. Die Lösung hinterliess nach dem Eindampfen einen hellen Syrup, der im Vacuum allmählich erstarnte. Durch Umkristallisiren aus Benzol wurde die Säure schliesslich rein gewonnen, doch war die Ausbeute sehr schlecht. Als bei einem zweiten Versuch die Menge des Cyankaliums vergrössert wurde, war die Ausbeute noch geringer.

Eine Anzahl weiterer Versuche ergab, dass je länger das Gemisch von Dimethylacetessigester und Blausäure stand, um so stärkere Verschmierung eintrat, und damit Verringerung der Ausbeute. Ebenso erwies sich das Eindampfen der ätherischen Lösung des Cyanhydrins als unvorteilhaft, da hierbei Abspaltung von Blausäure stattfand. Schliesslich wurde ein Verfahren innegehalten, das in einzelnen Punkten der von Rach<sup>1)</sup> für die Darstellung und Verseifung des Cyanhydrins des Acetbersteinsäureesters befolgten Methode nachgebildet ist, zwar auch schlechte Ausbente lieferte, aber doch die Oxysäure rasch und mit Sicherheit gewinnen liess.

Je  $\frac{1}{10}$  Aequivalent Ester = 15.8 g wurden mit dem Fünffachen der berechneten Menge reinen Cyankaliums = 32.5 g und der zur Zersetzung nötigen Menge concentrirter Salzsäure verarbeitet. Die ätherische Lösung wurde zu dem mit Wasser angefeuchteten, fein gepulverten Cyankalium gefügt und darauf Salzsäure zugetropft. Nach 24 Std. wurde die ätherische Schicht abgeschieden und in etwa das dreifache Volumen concentrirter Salzsäure gegossen. Es schieden sich bald reichliche Mengen von Salmiak ab, die nach Verlauf eines Tages abfiltrirt wurden. Die vereinigten Filtrate einer grösseren Anzahl einzelner Portionen wurden darauf mehrere Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, zur Trockne verdampft und der Rückstand erschöpfend mit heissem Essigäther extrahirt. Die mit Thierkohle entfärbten Auszüge hinterliessen ein Oel, das im Vacuum rasch erstarnte. Schliesslich wurde die Säure durch häufiges Umkristallisiren aus heissem Essigäster völlig rein gewonnen.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 234, 37.

### Eigenschaften der Oxytrimethylbernsteinsäure.

Die Säure krystallisiert aus Essigester in wasserhellen, kurzen, glänzenden Prismen von rhombischer Form. Erhitzt man von etwa 140° an sehr langsam — 15 Sek. für 1° —, so schmilzt sie bei 153—154°; bei schnellerem Erhitzen — 5 Sek. für 1° — liegt der Schmelzpunkt bei 159—160°. Bei höherer Temperatur spaltet sie Wasser ab.

Die Verbindung löst sich spielend leicht in Wasser, Alkohol, Aether und Aceton, leicht in Essigester; in ganz reinem Zustand ist sie in Benzol und Ligroin nahezu unlöslich.

Die Reinheit der Säure wurde durch eine Titrirung festgestellt.

0.1186 g Substanz verbrauchten 13.50 ccm 1/10 n-NaOH, statt ber. 13.48.

Destillirt man die Säure, so geht bei etwa 240° ein helles Öl über, das auf Wasserzusatz theilweise erstarrt. Es vermag alkalische Permanganatlösung nur schwach zu entfärben, enthält daher nur geringe Mengen ungesättigter Säuren. Die Hauptmenge scheint aus dem Anhydrid der Säure zu bestehen, da das Destillat beim Kochen mit p-Toluidin das gleiche Tolil liefert wie die Säure. Näher untersucht sind die Destillationsproducte nicht, da nur geringe Mengen der Säure zur Verfügung standen.

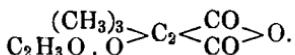
Hrn. stud. Pfaff verdanken wir folgende Werthe für das elektrische Leitvermögen der Säure:

$$\mu_\infty = 353$$

$\nu$	$\mu_\nu$	100 $k$
278.1	134.7	0.08461
556.2	172.9	0.08450
1112.5	214.7	0.08476
2225.0	258.3	(0.08196)

$$K = 0.08462.$$

### Anhydrid der Acetoxytrimethylbernsteinsäure,



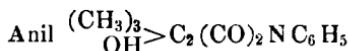
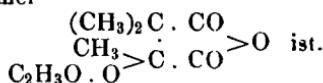
Uebergiesst man die Säure mit Acetylchlorid, so löst sie sich bei Zimmertemperatur allmählich unter Gasentwicklung auf.

Die Lösung hinterlässt, wenn man sie erst an der Luft, zuletzt im Vacuum eindunstet, eine weisse Krystallmasse, die in siedendem Ligroin bis auf Spuren löslich ist. Beim Erkalten trübt sich die Lösung, dann scheiden sich sehr feine, fedrige, büschelförmig verwachsene Nadeln aus, die constant bei 67—68° schmelzen.

Der Körper ist, ausser in Wasser und Ligroin, in den üblichen Lösungsmitteln leicht löslich. Soda löst ihn nicht, verdünnte warme Natronlauge nur schwierig.

Da die Unterschiede in der prozentischen Zusammensetzung zwischen dem Anhydrid der Oxytrimethylbernsteinsäure und seiner

Acetylverbindung nur gering sind, wurde versucht durch Titrirung mit kalter und heißer Natronlauge festzustellen, welcher von beiden Körpern vorläge, doch wurden schwankende Werthe erhalten. Die Umwandlung in die unten erwähnte acetylirte Tolilsäure und das acetylirte Tolil beweisen jedoch, dass der Körper das acetylirte Anhydrid von der Formel

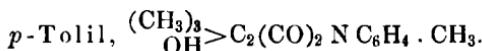


Kocht man äquimolekulare Mengen Säure und Anilin kurze Zeit, so bildet sich das Anil der Säure, das aus Alkohol in glänzenden Nadeln vom Schmp. 145—146° krystallisiert.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NO}_3$ .

Procente: N 6.01.

Gef. » » 6.43.



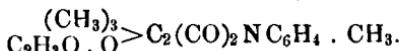
Darstellung und Aussehen wie beim Anil. Schmp. 184—185°. Es löst sich ziemlich schwer in kaltem Alkohol und Aether, mässig in Eisessig, Benzol und Essigester, leicht in Aceton und Chloroform.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NO}_3$ .

Procente: N 5.67.

Gef. » » 5.92.

#### Acetylverbindung des *p*-Tolils,



Wird das *p*-Tolil mit Acetylchlorid übergossen, so geht es in der Kälte langsam, beim Erwärmen rasch in Lösung. Nach dem Eindunsten hinterbleiben derbe, flache, glänzende Nadeln, die mit etwas Aether gewaschen vollkommen rein sind und bei 131° schmelzen. Aus viel siedendem Ligroin krystallisiert der Körper in sehr dünnen, glitzernden Nadeln vom gleichen Schmelzpunkt. Die Ausbente ist quantitativ. Die Verbindung ist schwer löslich in heissem Ligroin und kaltem Aether, ziemlich schwer in Alkohol.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{NO}_4$ .

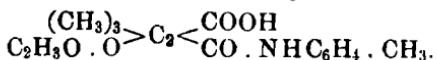
Procente: C 66.43, H 6.58, N 4.84.

Gef. » » 66.73, » 6.88, » 4.86.

Da sich das vorhin erwähnte *p*-Tolil selbst aus sehr unreiner Oxytrimethylbernsteinsäure in Folge seiner grossen Krystallisierungsfähigkeit und Schwerlöslichkeit in Alkohol leicht rein gewinnen und mit grösster Leichtigkeit in seine Acetylverbindung umwandeln lässt, die durch dieselben vortheilhaften Eigenschaften ausgezeichnet ist,

so können mit Hülfe dieser beiden Verbindungen am sichersten kleine Mengen von Oxytrimethylbernsteinsäure identificirt werden.

Acetylverbindung der *p*-Toliläure,



Die soeben beschriebene Acetylverbindung des *p*-Tolils sollte durch Abspaltung der Acetylgruppe in das *p*-Tolil (185°) zurückverwandelt werden und wurde zu diesem Zweck einige Zeit mit alkoholischem Kali auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Eindampfen hinterblieb jedoch ein wasserlöslicher Rückstand; aus der Lösung wurde durch Salzsäure eine Substanz gefällt, die nach mehrfachem Umkristallisiren aus verdünntem Alkohol feine, glänzende Nadeln bildete. Langsam erhitzt schmolz der Körper bei 156—157°, rasch gegen 160°. In Wasser und Ligroin ist er fast unlöslich, schwer löslich in kaltem Benzol, mässig in Chloroform, leicht in Alkohol, Aether, Aceton, Eisessig und Essigester.

Es war zu vermuten, dass die Verbindung aus der Acetylverbindung des Toliols durch Abspaltung der Acetylgruppe und Aufspaltung des Tolilringes entstanden war, also die *p*-Toliläure  $\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_3 > \text{C}_2 < \text{COOH} \\ \text{OH} \quad \text{CO} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \end{array}$  darstellte. Eine Stickstoffbestimmung entsprach in der That dieser Formel, denn es wurden 5.21 pCt. Stickstoff, statt 5.26 pCt. gefunden, während die acetylirte Verbindung 4.56 pCt. Stickstoff verlangt.

Als indessen der Körper kurze Zeit über seinen Schmelzpunkt erhitzt wurde, entstand eine Substanz, die in Soda unlöslich war, jedoch nicht, wie erwartet, den Schmelzpunkt des *p*-Toliols, 185°, sondern den seiner Acetylverbindung, 131°, zeigte, und sich auch in jeder anderen Beziehung als identisch mit dieser Verbindung erwies. Somit hatte das alkoholische Kali wider Erwarten aus der Acetylverbindung nicht den Essigsäurerest abgespalten, sondern nur aufspaltend gewirkt. Die mitgetheilte Stickstoffbestimmung ist offenbar in Folge der geringen angewandten Substanzmenge (0.0948 g) etwas zu hoch ausgefallen.

Die gleiche acetylirte Säure entsteht, wenn man das oben beschriebene Einwirkungsproduct von Acetylchlorid auf die Oxytrimethylbernsteinsäure in Benzol mit *p*-Toluidin versetzt. Es scheidet sich allmählich unter Erwärmung ein weisser Niederschlag aus, der in Soda vollkommen löslich ist und aus verdünntem Alkohol in feinen Nadeln vom Schmp. 156—157° krystallisiert.

Zur weiteren Identificirung wurde auch ein auf diesem Wege gewonnenes Präparat durch Erhitzen in die bei 131° schmelzende Acetylverbindung des *p*-Toliols übergeführt. Die Constitution des bei 67—68° schmelzenden acetylirten Anhydrids ist damit bewiesen.

Versuche, durch längere oder energischere Behandlung mit Alkali aus der acetylirten Säure die Acetylgruppe abzuspalten, blieben erfolglos. Wurde die Verbindung andauernd — bis zu 14 Stunden — mit verdünnter Natronlauge auf dem Wasserbade erwärmt oder einige Zeit damit gekocht, so trat der Geruch nach Toluidin auf, ein Zeichen beginnender Verseifung, im Wesentlichen wurde jedoch die acetylirte Säure unverändert zurückgewonnen.

Bedenkt man, wie leicht im Allgemeinen Acetylgruppen, die an Sauerstoff gebunden sind, durch Alkali abgespaltet werden, so erscheint die Beständigkeit dieses Acetylervates auffallend. Mangel an Material hat leider verhindert, diese Erscheinung näher zu untersuchen, beispielsweise zu prüfen, ob das acetylirte Anhydrid (67° bis 68°) sich analog verhält, die schwere Verseifbarkeit also durch die Anhäufung von Methylgruppen bedingt wird.

Ob die im Vorstehenden beschriebene Oxytrimethylbernsteinsäure mit der von Tiemann und Semmler erhaltenen Säure, für die vorläufig der Schmelzpunkt zu 141° angegeben wird, identisch ist, wird sich erst beurtheilen lassen, wenn nähere Angaben über jene Säure vorliegen.

#### N a c h s c h r i f t.

Auf meine Bitte war Hr. G. Komppa, der sich gleichfalls mit dem Studium der Oxytrimethylbernsteinsäure beschäftigte, so freundlich, ebenfalls die Einwirkung von Alkalien auf das Acetylitol (131°) zu untersuchen. Hierbei gelang es ihm, im Gegensatz zu mir, ausser der Acetylolsäure (157°) auch einen Körper zu erhalten, der aller Wahrscheinlichkeit nach das Tolil (185°) war, d. h. das normale Verseifungsproduct des Acetylitals.

Da Hr. Komppa so liebenswürdig war, mir einige Zehntelgramm seines Acetylitals zur Verfügung zu stellen, konnte ich auch meinerseits den Versuch wiederholen. Unter Anwendung stärkeren Alkalis als früher — etwa 20 procentigen — habe ich wider Erwarten ein Resultat erhalten, das sowohl von Hrn. Komppa's wie von meinen früheren Beobachtungen abweicht.

Als das Acetylitol mit dieser Lauge aufgekocht wurde, trat nach wenigen Augenblicken fast völlige Lösung ein, dann aber trübte sich die Flüssigkeit und als nach zwei Minuten abgekühlt wurde, schied sich ein fester Körper in glänzenden Blättchen aus, die ohne weitere Reinigung scharf bei 108° schmolzen. Aus siedendem Ligroin kry stallisierte die Verbindung in perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmp. 108—108.5°. Der Körper war in Alkalien und Säuren unlöslich und enthielt Stickstoff.

Aus dem alkalischen Filtrat fällte Salzsäure im Einklang mit meinen früheren Versuchen die oben beschriebene Acetylolsäure

(157°). Das Tolil (185°) konnte ich unter den Reactionsproducten nicht auffinden.

Als die Acetyltolilsäure eine Stunde lang mit 20procentiger Natronlauge gekocht worden war, konnte lediglich die bei 108—108.5° schmelzende Substanz isolirt werden. Zu einer näheren Untersuchung dieser Verbindung reichte das Material nicht.

Weiter theilte mir Hr. Komppa mit, dass die Acetyl tolilsäure (157°) nach dem Schmelzen und Wiedererstarren im Capillarrohr erst bei etwa 185° schmolz. Ich habe diese Beobachtung bestätigen können, habe aber andererseits mehrfach grössere Mengen der Säure durch Erhitzen über ihren Schmelzpunkt recht glatt in das bei 131° schmelzende Acetylitolil umwandeln können. Wodurch dieser Unterschied bedingt wird, bleibt noch zu ermitteln.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

---

#### 281. O. Emmerling: Untersuchung einer Emaille.

(Eingegangen am 10. Juni.)

Während fast sämmtliche Emailles, wie sie zum Ueberziehen oder Decoriren von Eisengegenständen dienen, Gemenge von Kieselsäure, Borsäure, Thonerde und Alkalien sind, denen bei den weissen Sorten als färbendes Prinzip Zinnoxyd zugesetzt wird, hatte ich kürzlich Gelegenheit, eine Emaille französischen Ursprungs zu untersuchen, welche sich durch besondere Weisse auszeichnete und deren Zusammensetzung eine ganz auffallende Abweichung von der üblichen zeigte.

Es wurde gefunden:

Kieselsäure . . . . .	36.69 pCt.
Bleioxyd . . . . .	52.51 "
Kaliumoxyd . . . . .	6.33 "
Natriumoxyd . . . . .	0.60 "
Arsensäure . . . . .	3.74 "
Spuren von Kobaltoxyd . . . . .	—
	99.87 pCt.

Es fehlt bier also sowohl Borsäure wie Zinnoxyd, die weisse Farbe wird durch arsensaures Blei bewirkt. Dass eine solche Emaille, welche durch dünne Säuren bereits stark angegriffen wird, kein empfeblenswerther Ueberzug über eiserne Gebrauchsgegenstände ist, versteht sich von selbst.

Charlottenburg, Privatlaboratorium.

---