

Demnach gehört eins der drei Sauerstoffatome des Bebirins einer Hydroxylgruppe an. Eine Aldehyd- oder Ketongruppe konnte nicht nachgewiesen werden. Ebenso wenig gelang eine Spaltung des Alkaloïds durch Erwärmen mit wässrigen Alkalien. Der Versuch, durch Oxydation zu gut charakterisirten Abbauprodukten zu gelangen, scheiterte anfangs an der ausserordentlich grossen Empfindlichkeit des Alkaloïds gegen Oxydationsmittel. Beim Erwärmen selbst mit verdünnter Salpetersäure wird ein Körper saurer Natur in braunen, amorphen Flocken gefällt, durch übermangansaures Kali und Chromsäure wird die Base vollständig zerstört. Schliesslich gelang es durch Einwirkung von Ferricyankalium in alkalischer Lösung ein einheitliches Oxydationsproduct zu erhalten. Die Base wurde in Natronlauge gelöst und mit Ferricyankalium versetzt. Nach mehrstündigem Stehen wurde durch Zusatz von Chlorammonium ein gelber Körper basischer Natur ausgefällt, der, aus Alkohol, in dem er schwer löslich ist, umkrystallisirt, oberhalb  $260^{\circ}$  verkohlt, ohne zu schmelzen. Wie die Analyse zeigt, ist der Körper durch Entziehung von 2 Atomen Wasserstoff und Eintritt eines Atoms Sauerstoff aus Bebirin entstanden:

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{19}N_3O_4$ .

Procente: C 69.00, H 6.07, N 4.47.

Gef. » » 69.07, 68.88, » 6.30, 6.28, » 4.48.

Das Bebirin ist optisch activ, und zwar dreht es den polarisirten Lichtstrahl stark nach links. Die Drehung einer 1.6 procentigen absolut alkoholischen Lösung von  $28^{\circ}$  betrug im Decimeterrohr  $-3.835$ , woraus sich berechnet  $[\alpha]_D = -298$ .

### 379. Clemens Montemartini: Ueber Dimethyl-2-3-pentandisäure ( $\alpha$ - $\beta$ -Dimethylglutarsäure).

(Eingegangen am 3. August.)

In einem in den »Rendiconti dell' Accademia dei Lincei« erschienenen Aufsatz<sup>1)</sup> habe ich gezeigt, dass man bei der Einwirkung des Natriummethylmalonsäureesters auf den Ester der  $\gamma$ -Chlorbutter-säure zwei Säuren erhält, von welchen die eine fest, krystallinisch, mit dem Schmelzpunkte bei  $63^{\circ}$  war und als  $\alpha$ -Methyladipinsäure charakterisirt wurde (welche vor einiger Zeit von Perkin auf anderem Wege erhalten worden war<sup>2)</sup>), die andere dagegen war flüssig und konnte nicht zum Krystallisiren gebracht werden.

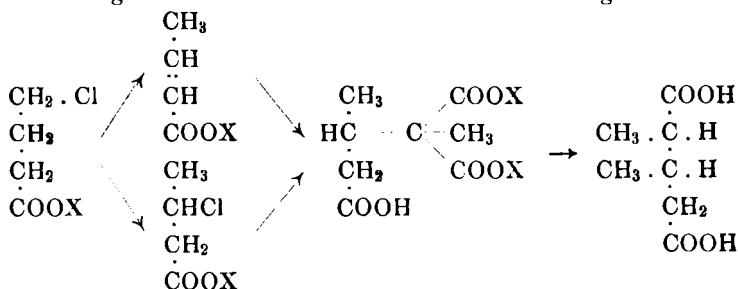
<sup>1)</sup> Vol. IV, 110.

<sup>2)</sup> Chemiker-Ztg. 1895, 115.

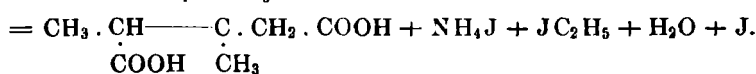
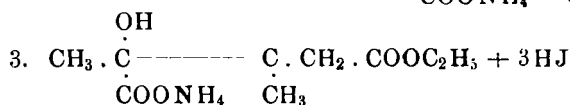
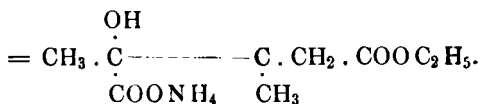
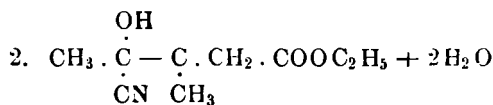
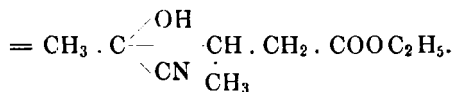
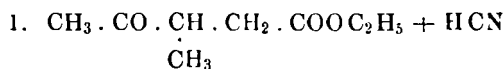
Ich habe damals versucht, eine Säure in die andere umzuwandeln; aber, da sie unter dem Einfluss der verschiedenen Reagentien, welche dazu gewöhnlich angewendet werden (wie Salzsäure und Acetylchlorid), unverändert blieben, habe ich geschlossen, dass sie nicht stereoisomer sein könnten.

Um die Bildung dieser zwei Säuren zu erklären, könnte man am einfachsten und wahrscheinlichsten annehmen, dass das Chlor der  $\gamma$ -Chlorbuttersäure sich bei der Reaction als Salzsäure abspalte, um eine instabile  $\beta$ - $\gamma$ -Crotonsäure zu geben, die sich sofort entweder in  $\alpha$ - $\beta$ -Crotonsäure oder in  $\beta$ -Chlorbuttersäure umwandeln würde, welche beiden durch successive Condensation mit Natriummalonsäureester eine der Methyladipinsäure isomere  $\alpha$ - $\beta$ -Dimethylglutarsäure geben könnten.

Die folgenden Formeln erklären diese Umwandlungen.



Ich habe deshalb versucht, diese Dimethyl-2-3-pentandisäure direct zu erhalten, und bin dabei so verfahren, wie in den folgenden Gleichungen angegeben ist.



Der  $\beta$ -Methylävlulinsäureester wurde durch Methylierung des Condensationsproductes des Acetessigesters und des Chloressigesters und nachherige Hydrolyse mit Salzsäure dargestellt, indem man den von Bischoff, Rach und Fittig angegebenen Maassregeln folgte<sup>1)</sup>.

Zu 20 g Methylävlulinsäureester werden 8.3 g Cyankalium hinzugegeben und in der mit Eis abgekühlten Mischung 24 g concentrirter reiner Salzsäure zutropfen lassen. Man schüttelt die Mischung während 24 Stunden und nach dieser Zeit scheidet man durch Wasser das wie Nitrile riechende ölige Reactionsproduct ab. Dies wird sogleich mit Alkohol und gasförmiger Salzsäure verseift; man entfernt dann durch Destillation den überschüssigen Alkohol, giebt zu dem Rückstande Wasser zu und extrahirt mit Aether. Aus diesem erhält man ca. 14 g eines Oeles, welches aus  $\alpha$ - $\beta$ -Dimethyl- $\alpha$ -oxyglutarsäureester besteht.

Ich habe den Ester und die zugehörige Säure nicht näher untersucht, sondern wandelte ihn gleich in Dimethylglutarsäure um, indem ich ihn während 6 Stunden mit dem dreifachen Volum bei 127° siedender Jodwasserstoffsäure erhitze. Durch Extrahiren mit alkoholfreiem Aether konnte ich aus der Mischung die gesuchte Säure erhalten.

Dieselbe stellt eine syrupöse, leicht braun gefärbte Flüssigkeit dar. Aus ihr schieden sich im Vacuum nach einigen Tagen einige Kryställchen aus, deren Menge auch nach monatlichem Stehen nicht mehr zunahm. Der aus dem flüssigen durch Vacuumfiltration getrennte feste Theil krystallisirt aus heissem Benzol sehr gut, schmilzt bei 97° und hat sich bei der Analyse als Glutarsäure erwiesen.

Analyse: Ber. für  $C_5O_4H_8$ .

Procente: C 45.45, H 6.06.

Gef. » » 45.22 » 6.38.

Vor der genauen Untersuchung dieser Krystalle war ich der Meinung, dass sie aus bei 76° schmelzender  $\alpha$ -Methylglutarsäure bestehen könnten, da wie Fittig<sup>2)</sup> bemerkt hat, die vollständige Methylierung des Acetobernsteinsäureesters, welcher mir zur Darstellung des Methylävlulinsäureäthers gedient hat, sehr schwer gelingt, so dass letzterer mit etwas Ävlulinsäureester verunreinigt sein konnte. Die Anwesenheit der Glutarsäure kann ich dagegen nur Zersetzungsproducten der Destillation des Methylävlulinsäureäthers zuschreiben, analog denen, welche Wolff<sup>3)</sup> für den Ävlulinsäureester nachgewiesen hat.

Die flüssige Säure destillirt im Vacuum bei ca. 200°, aber es war nicht möglich, den Siedepunkt genau zu bestimmen, weil sie sich

<sup>1)</sup> Fittig, Ann. d. Chem. 216, 36. — Bischoff und Rach, ebend. 234, 36. — Bischoff, ebend. 266, 331.

<sup>2)</sup> loc. cit.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 229, 249.

dabei zum Theil in Anhydrid verwandelt. Durch Destillation kann man sie nicht entfärben, wohl aber durch Kochen der wässrigen Lösung des Kaliumsalzes durch Thierkohle. Die daraus erhaltene Säure wird auch nach monatlichem Stehen im Vacuum über Paraffin und Schwefelsäure nicht fest und zeigte bei der Verbrennung eine der Dimethylglutarsäure entsprechende Zusammensetzung.

Analyse: Ber. für  $C_7O_4H_{12}$ .

Procente: C 52.50, H 7.50.

Gef. » » 52.15, » 7.83.

Behandelt man die wässrige Lösung der Säure mit Kalkmilch und entfernt den Ueberschuss, so erhält man durch Concentriren der wässrigen Lösung eine gummiartige Masse, welche im Vacuum allmählich krystallinisch wird. Aus der wässrigen Lösung dieses Calciumsalzes wird durch Silbernitrat ein grau-weisses, krystallinisches, in kochendem Wasser etwas lösliches Silbersalz erhalten.

Analyse: Ber. für  $C_7O_4H_{10}Ag_2$ .

Procente: Ag 57.75.

Gef. » » 57.91

Wie ich schon bemerkt habe, geht die Säure bei der Destillation im Vacuum zum Theil in das Anhydrid über. Dasselbe erhält man ziemlich leicht durch Kochen der Säure mit Acetylchlorid. Es ist flüssig und krystallisirt auch nach längerem Verweilen im Exsiccator nicht. Wasser regenerirt die Säure wieder. Auch die nach Auwers' Vorschrift<sup>1)</sup> dargestellte Anilsäure ist dickflüssig und geht beim kurzen Erhitzen auf  $200^0$  unter Wasserabgabe in ein ebenfalls öliges Anilid über.

Der Vergleich der aus Methyllävulinsäureester dargestellten  $\alpha$ - $\beta$ -Dimethylglutarsäure mit derjenigen, welche bei der Einwirkung des  $\gamma$ -Chlorbuttersäureesters auf Natriummethylmalonsäureester erhalten wird, hat die völlige Identität erwiesen.

Ich möchte nur auf das Flüssigsein der  $\alpha$ - $\beta$ -Dimethylglutarsäure hinweisen, während alle anderen Säuren dieser Reihe fest und krystallinisch sind.

Auf einem analogen synthetischen Weg habe ich versucht, auch trimethylirte Glutarsäuren darzustellen, indem ich vom  $\beta$ - $\beta$ - oder vom  $\alpha$ - $\beta$ -Dimethyllävulinsäureester ausging. Aber darüber werde ich später berichten.

Rom. Pharmaceutisch-toxikologisches Institut.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 285, 226.