

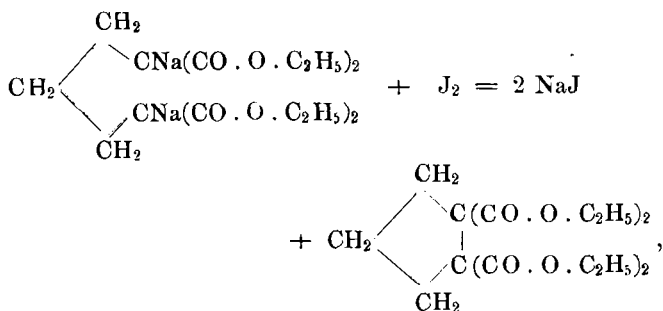
**328. Karl Theodor Pospischill: Ueber die beiden stereoisomeren 1.3-Pentamethendicarbonensäuren.**

[Aus dem I. chemischen Universitäts-Laboratorium Leipzig, Dissertation 1896, mitgeteilt von Johannes Wislicenus.]

(Eingegangen am 25. Juli.)

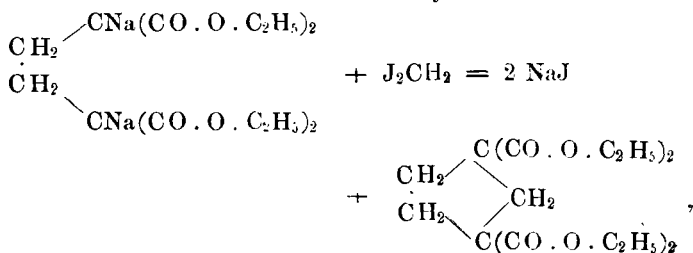
Seit A. v. Baeyer's erster Entdeckung<sup>1)</sup> stereoisomerer cyclischer Dicarbonsäuren, welche durch die Lagerung der beiden Carboxylgruppen auf derselben (*cis-cis*) oder verschiedener (*cis-trans*)-Seiten der Ringebene entstehen, ist bereits eine grössere Reihe analoger Isomerer gewonnen worden.

So hat W. H. Perkin jun., zuerst im Baeyer'schen Laboratorium, ausser Dicarbonsäuren des Tri- und Tetramethylens auch die 1.2-Pentamethyldicarbonensäuren<sup>2)</sup> dargestellt, indem er das Dinatriumderivat des Trimethen-Dimalonsäureesters durch Jod zum Ringschlusse brachte:



und von der, aus dem zunächst resultirenden, einheitlichen Pentamethylentetracarbonsäureester durch Verseifung entstehenden Tetracarbonsäure Kohlensäure abspaltete.

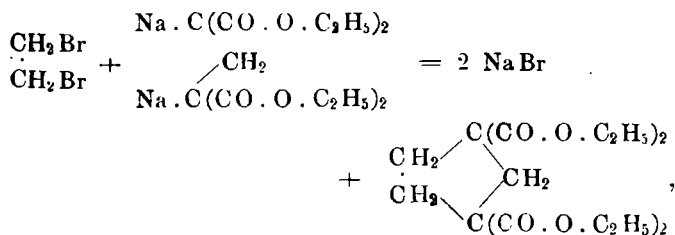
Die diesen isomeren 1.3-Dicarbonsäuren des Cyclopentans sollten sich aus der 1.1.3.3-Pentamethentetracarbonsäure gewinnen lassen, deren Aethylester entweder aus der Dinatriumverbindung des 1.1.4.4-Butantetracarbonsäureesters durch Methendijodür,



<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **245**, 169.

<sup>2)</sup> Journ. Chem. Soc. **1885**, 244 und **1894**, 586.

oder aus Dinatrium-1.1.3.3-Propantetracarbonsäureester durch Aethylen-  
dihaloide,



wird dargestellt werden können.

#### Aus Butantetracarbonsäureester.

Diesen Ester erhält man nach Perkin jun.<sup>1)</sup> beim Kochen von Aethyldibromür mit 2 Mol. Natriummalonsäureester. Die Ausbeute ist allerdings gering, da weitaus zum grössten Theile neben Malonsäureester der Trimethen-1.1-Dicarbonsäureester entsteht. Der letztere lässt sich allerdings nach Perkin's späterer Mittheilung<sup>2)</sup> mit Natriummalonsäureester in Butantetracarbonsäureester verwandeln, welche Reaction in einem Processe abläuft, wenn man statt des Aethylenbromides das Chlorid anwendet<sup>3)</sup>. Die Darstellung grösserer Mengen des benötigten Ausgangsmateriales bietet danach keine Schwierigkeiten mehr.

Je 100 g des durch fractionirte Destillation im Vacuum gereinigten Butantetracarbonsäureesters wurden mit der Lösung von 13.3 g Natrium in 150 g absolutem Alkohol und mit 77.5 g Methendijodür in verschlossenen Selterswasserflaschen im siedenden Wasserbade 10 Stunden lang erhitzt. Nach dieser Zeit war die alkalische Reaction fast verschwunden. Die Hauptmenge des Alkohols wurde nun abdestillirt, der Rückstand mit Wasser versetzt und das abgeschiedene bräunliche Oel mit Aether aufgenommen, abgehoben und nach dem Entfernen des Aethers mit Wasserdampf destillirt, bis eine geringe Menge unveränderten Methendijodürs vollständig übergetrieben war. Da sich eine Probe des jodfreien Rückstandes selbst bei der Destillation im Vacuum stark zersetzte, so wurde auf die Reindarstellung des Esters verzichtet, derselbe vielmehr direct mit 15-procentiger Kalilauge verseift. Nachdem alles in Lösung gegangen war, wurde mit Salpetersäure neutralisirt und durch Bleinitrat ein sehr voluminöses Bleisalz gefällt, das nach völligem Auswaschen unter Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt wurde. Die vom Schwefelblei abfiltrirte

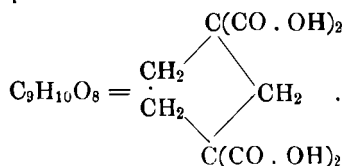
<sup>1)</sup> Diese Berichte 19, 2038.

<sup>2)</sup> Bone und Perkin jun., Journ. Chem. Soc. 28, 108.

<sup>3)</sup> Perkin, ebenda 27, 572.

Flüssigkeit dunstet im Vacuum über Schwefelsäure zu einer zähen Flüssigkeit ein, die allmählich zu einer weissen, sehr hygroskopischen Krystallmasse erstarrt. Da dieselbe noch geringe Mengen von Kaliumsalzen enthielt, wurde sie mit Aether ausgezogen und letzterer im trocknen Luftstrome verdunstet. Dabei schied sich wieder die Krystallmasse ab, die über Schwefelsäure auf porösen Thonplatten bis zu constantem Gewichte getrocknet, nach wiederholter gleichartiger Behandlung bald constant, bei 186—188° unter lebhafter Kohlensäureentwicklung schmolz und aschenlos verbrannte; sie ist die reine

Cyclopentan-1.1.3.3-Tetracarbonsäure,



Ber. C 43.90, H 4.07.

Gef. » 43.69, 43.75, » 4.22, 4.29.

Beim Titiren von 0.0940 g mit Zehntel-Normalkali wurden zur Neutralisation 0.0834 g Kaliumhydrat verbraucht, während die vierbasische Säure 0.0856 g verlangen würde. Beim Kochen ihrer wässrigen Lösung fand andauernde Kohlensäureentwicklung statt. Da die Tetracarbonsäure ja in die Dicarbonsäure verwandelt werden sollte, so wurden die von der Thonplatte aufgesogenen Mutterlaugen durch Wasser ausgezogen und — wie auch später neue dargestellte Mengen der Säure in wässriger Lösung direct auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und der Rückstand, der schon bei 145° unter Kohlensäureentwicklung schmolz, im Oelbade bis zu ruhigem Fluss auf 160° erhitzt. Die bräunliche Masse erstarrt beim Erkalten krystallinisch, löst sich äusserst leicht in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, so gut wie nicht in Petroläther. Bei fractionirter Fällung der ätherischen Lösung durch Petroläther scheiden sich Oeltröpfchen ab, die zwar allmählich erstarren, sich aber weder von dem ursprünglichen Producte, noch von einander unterschieden. Daraus einheitliche Körper durch Umkrystallisiren aus indifferenten Lösungsmitteln darzustellen, erwies sich als unmöglich.

Anhydrid der *cis-cis*-Cyclopentan-1.3-Dicarbonsäure. Dagegen führte Essigsäureanhydrid zum Ziele. Als die durch Kohlensäure-Abspaltung erhaltene Rohsäure in letzterem in der Wärme gelöst worden war, schieden sich beim Eindunsten Krystalle ab, die nach dem Abpressen bei 159—161° schmolzen und unverändert flüchtig waren.

Es wurden nun 40 g dieser Rohsäure (aus 125 g rohem Tetracarbonsäureester erhalten) mit 150 g Essigsäureanhydrid für einige

Stunden am Rückflusskühler im Sieden erhalten und dann Alles, was bis 140° überging, abdestillirt. Der beim Erkalten krystallinisch erstarrende Rückstand wurde darauf unter einem Drucke von 90 mm rectificirt. Das Thermometer stieg rasch auf 215°. Von da an ging bis 225° fast alles (25 g) über, worauf nur eine geringe Menge verkohlter Substanz zurückblieb. Bei nochmaliger Destillation wurden 21 g unter dem gleichen Drucke zwischen 215° und 218° als vollständig farblose, krystallinische Masse erhalten, die aus warm gesättigter, ätherischer oder besser Essigester-Lösung in schönen glasglänzenden Tafeln von 160—161.5° Schmelzpunkt anschoss. Letzterer änderte sich bei wiederholtem Umkrystallisiren nicht mehr.

Die neue Verbindung ist das Anhydrid des Cyclopentan-*cis-cis*-1.3-Dicarbonensäure,  $C_7H_8O_3 = C_5H_8(CO)_2O$ .

Ber. C 60.00, H 5.71.

Gef. » 59.77, 59.78, » 5.76, 5.66.

Die Krystalle sind monokline Tafeln, häufig in Zwillingsformen, die den bekannten Schwalbenschwanzzwillingen des Gypses sehr ähnlich sind.

Eine Bestimmung des Molekulargewichtes durch Gefrierpunktniedrigung einer Benzollösung ergab die Werthe 137 und 142, während der Formel  $C_7H_8O_3$  die Zahl 140 zukommt.

Cyclopentan-1.3-*cis-cis*-Dicarbonensäure. In reinem Zustande ist das Anhydrid an feuchter Luft sehr beständig und löst sich auch in Wasser von gewöhnlicher Temperatur nur äusserst langsam, viel schneller dagegen bei 50°. Aus der erkaltenden Flüssigkeit scheiden sich warzenförmige Aggregate oder einzelne Individuen glänzender flacher Prismen aus, die sich beim Verdunsten der Mutterlauge noch wesentlich vermehren. Die Verbindung wird direct rein vom Schmelzpunkt 120—121.5°, der sich nicht mehr ändert, erhalten und liefert zur Formel  $C_7H_{10}O_4$  und  $C_5H_8(CO.OH)_2$  stimmende Analysenzahlen.

Ber. C 53.16, H 6.33.

Gef. » 52.99, 53.06, » 6.38, 6.37.

Mit  $\frac{1}{10}$ -Normal-Kalilauge titirt, forderten 0.2881 g zur Neutralisation 0.2033 g (statt 0.2042 g nach der Theorie) Kaliumhydrat.

Die Säure ist sehr leicht löslich in Aceton, Aether, Alkohol und heissem Wasser, mässig in siedendem Benzol und Chloroform, schwer in kaltem Wasser und unlöslich in Petroläther.

Obgleich sie quantitativ aus dem Anhydrid entsteht und sich ebenso leicht wieder in letzteres durch Essigsäureanhydrid verwandeln lässt, so geht sie doch beim Erhitzen nicht oder nur zum geringsten Theile in dieses über, sondern zersetzt sich oberhalb 300° unter Verkohlung. Als sie 4 Stunden lang auf 180° erwärmt wurde, trat keine merkbare Gewichtsabnahme ein. Als der etwas bräunliche

Rückstand in wenig heissem Wasser gelöst und durch Kochen mit Thierkohle entfärbt war, schieden sich allmählich undeutliche Krystallisationen aus, die zwischen 80° und 100° schmolzen und durch häufig wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Benzol sich in zwei Bestandtheile zerlegen liessen, von denen der schwerer lösliche die unveränderte Säure von 120—121.5° Schmelzpunkt, der leichter lösliche eine Isomere von 87—88.5° Schmelzpunkt ist.

Cyclopentan-*cis-trans*-dicarbonsäure.

Die letztere Säure zeigte ebenfalls die der Formel  $C_7H_{10}O_4$  entsprechende Zusammensetzung.

Ber. C 53.16,            H 6.33.  
Gef. » 52.47, 52.44, » 6.59, 6.47.

Beim Titriren verlangten 0.2774 g an Kaliumhydrat 0.1955 g statt 0.1966 g.

Weit besser und vollständiger liessen sich beide Säuren durch Tetrachlorkohlenstoff trennen. In der 250-fachen Menge des letzteren löst sich bei 60—65° fast nur das leichter lösliche Isomere auf und krystallisirt beim Erkalten innerhalb 12 Stunden nahezu vollständig in kleinen, flach prismatischen Krystallen wieder aus. Durch Wiederholung des Umkrystallisirens kommt sie sehr bald auf den constanten Schmelzpunkt 87—88.5°. Als 0.2 g in 500 g siedendem Tetrachlorkohlenstoff gelöst wurden, betrug die über Nacht bei 0° auskrystallisirte Menge 0.15 g. Von Wasser verlangte sie bei 20° nur ihr gleiches Gewicht zur Lösung.

Genau dieselbe partielle Isomerisirung erleidet die bei 120—121.5° schmelzende Säure, wenn man sie mit der 5-fachen Menge Wasser — oder noch besser Salzsäure — im zugeschmolzenen Glasrohre auf 180° erhitzt. Man erleidet dann keinerlei Verlust durch Verkohlungs. Beim Oeffnen des wieder erkalteten Rohres ist kein Druck bemerkbar, die Lösung vollkommen ungefärbt. Nach dem Eindampfen im Wasserbade und schliesslich im Vacuumexsiccator über Aetzkali bleibt ein sich zwischen 95 und 103° verflüssigendes Gemisch zurück, das durch Tetrachlorkohlenstoff von 60° Temperatur leicht in die unlösliche Säure von 120—121.5° und die lösliche von 87—88.5° Schmelzpunkt getrennt werden kann. Letztere gab bei der Analyse noch bessere Zahlen als vorher.

Ber. C 53.16,            H 6.33.  
Gef. » 52.99, 53.06, » 6.78, 6.63.

Die Umwandlung erfolgt etwa zur Hälfte der angewandten *cis*-Säure.

Dass beide isolirte Säuren einheitliche Körper sind, ging auch aus dem normalen Gange der elektrischen Leitfähigkeits-Änderungen mit steigender Verdünnung der wässrigen Lösung hervor.

In folgender Tabelle stehen unter a) die Werthe für die Säure vom Schmelzpunkt 120—121.5°, unter b) diejenigen für die niedriger (87—88.5°) schmelzende Säure.

v	$\mu$		m		100 k = K	
	a)	b)	a)	b)	a)	b)
16	9.95	9.60	0.0283	0.0273	0.00514	0.00479
32	14.10	13.66	0.0401	0.0388	0.00522	0.00490
64	19.90	19.22	0.0565	0.0548	0.00530	0.00496
128	27.85	27.01	0.0791	0.0767	0.00531	0.00498
256	39.06	37.93	0.1110	0.1077	0.00541	0.00508
512	54.41	52.89	0.1546	0.1503	0.00552	0.00519
1024	74.80	73.66	0.2125	0.2093	0.00560	0.00541
				Mittel	0.00536	0.00504

Längeres Kochen mit Essigsäureanhydrid wandelt auch die leichter schmelzende Säure — nur augenscheinlich wesentlich schwerer, als die andere — in das bei 160—161.5° schmelzende Anhydrid um, das auch hier beim Lösen in warmem Wasser nur in die bei 120—121.5° schmelzende Dicarbonsäure übergeht. Danach muss die letztere, wie geschehen, als die *cis*-Dicarbonsäure angesprochen werden. Dass diese beim Erhitzen nicht einfach unter Wasserabspaltung wieder in das Anhydrid übergeht, wird zweifellos durch die 1.3-Stellung beider Carboxylgruppen an der besonders beständigen, und daher schwerer, als eine aliphatische Kohlenstoffkette aus der Ebenenlage ablenkbaren cyclischen Pentacarbongruppe erklärt. Dass die *cis-trans*- oder fumaroide Form leichter (87—88.5°) schmilzt, als die *cis-cis*- oder maleïnoide Modification (120—121.5°) ist auch in anderen Fällen bereits beobachtet worden, z. B. von Perkin jun. an den Hexamethan-1.3-dicarbonsäuren.

#### Salze der Cyclopentan-1.3-dicarbonsäure.

Die neutralen und sauren Alkali- und Ammonium-Salze beider Modificationen sind in Wasser und Alkohol ausserordentlich leicht löslich und bleiben beim Verdunsten als undeutlich krystallisirende, hygroskopische Massen zurück.

Die aus ihnen gefällten Silbersalze zeigen ebenso wenig bemerkbare Unterschiede. Sie sind dicke, höchst wärme- und licht-beständige, amorphe Niederschläge, die sich in Wasser, in siedendem kaum leichter, als in kaltem, nur in minimalen Mengen lösen. Ihre Analysen führen zur Formel  $C_7H_8Ag_2O_4$ .

Ber. C 22.64, H 2.16, Ag 57.95.

Gef. Salz a): » 22.43, 22.34, » 2.05, 2.09, » 57.71, 57.97.

» » b): » 22.75, 22.61, » 2.23, 2.22, » 57.60, 57.63.

Die Bleisalze bilden weisse amorphe Niederschläge.

Die Calciumsalze, aus wässriger Säurelösung durch Neutralisieren mit Calciumcarbonat durch Verdunsten dargestellt, zeigen dagegen wesentliche Unterschiede.

Salz a) der bei  $120-121.5^{\circ}$  schmelzenden Säure krystallisiert beim Verdunsten in schön ausgebildeten, monoklinen Tafeln, die bei  $30^{\circ}$  ihr fünffaches Gewicht Wasser zur Lösung verlangen.

Salz b) der bei  $87-88.5^{\circ}$  schmelzenden Säure dagegen löst sich schon im gleichen Gewichte Wasser von  $20^{\circ}$  auf und bildet körnige Aggregate.

Beide haben aber die gleiche, der Formel  $C_7H_8CaO_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$  entsprechende Zusammensetzung.

Ber.  $2\frac{1}{2}H_2O$  18.67.

Gef. Salz a):  $H_2O$  18.47.

» » b): » 17.81.

Die Formel  $C_7H_8CaO_4 + 2H_2O$  würde nur 15.95 pCt. Wasser ergeben.

Analyse, trocknes Salz  $C_7H_8CaO_4$ .

Ber. C 42.86, H 4.08, Ca 20.41.

Gef. Salz a): » 42.15, » 4.30, » 20.27.

» » b): » — » — » 20.10.

Die Baryumsalze sind in Wasser äusserst leicht löslich und bleiben beim Verdunsten gummiartig zurück. Aus heissem 40-procentigem Weingeist, in welchem das Salz der Säure a) wieder wesentlich schwerer löslich ist, als das der Säure b), scheiden sich beide in feinen Nadeln ab.

#### Einige weitere Verbindungen der Cyclopentan- 1.3-*cis-cis*-dicarbonsäure.

Der neutrale Methylester, durch Sättigung einer methanolischen Lösung der Säure mit Chlorwasserstoffgas leicht erhältlich, ist ein unter 25 mm Druck bei  $138-138.5^{\circ}$  überdestillirendes, farbloses Oel, das selbst im Eis-Kochsalzgemisch nicht zum Erstarren zu bringen ist. Formel  $C_9H_{14}O_4 = C_5H_8(CO \cdot OCH_3)_2$ .

Ber. C 58.06, H 7.53.

Gef. » 58.02, » 7.97.

Das Diamid scheidet sich bei mehrwöchigem Stehen des mit Ammoniakgas gesättigten Esters in krystallinischen Krusten, beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser in feinen Nadelchen ab. Schmp.  $224-226^{\circ}$ ; Formel  $C_7H_{12}N_2O_2 = C_5H_8(CO \cdot NH_2)_2$ .

Ber. N 18.17. Gef. N 17.95.

Beim Schmelzen entwickelt sich Ammoniak und es entsteht das Imid, das oberhalb  $360^{\circ}$  destillirt, und beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser in sechsseitigen Tafeln und Blättchen von  $154-155^{\circ}$  Schmelzpunkt krystallisirt. Formel  $C_7H_5O_2N = C_5H_5(CO)_2NH$ .

Gef. N 10.07. Gef. N 10.24.

Das Dianilid,  $C_{19}H_{20}O_2N_2$  oder  $C_5H_5(CO \cdot NH \cdot C_6H_5)_2$ , bildet sich leicht beim Erhitzen des Anhydrides mit überschüssigem Anilin. Aus Methylalkohol krystallisirt es in Blättchen vom Schmp.  $222-224^{\circ}$ .

Ber. N 9.09. Gef. N 9.22.

### 329. K. G. Hans Derlon: Ueber Azelaon und Azelaol.

[Aus dem I. chemischen Universitäts-Laboratorium Leipzig, Dissertation 1897, mitgetheilt von Johannes Wislicenus.]

(Eingegangen am 25. Juli.)

Nachdem Mager im Verlaufe seiner Untersuchungen »über das Pimelin- und Azelaïn-Keton«<sup>1)</sup> die günstigsten Bedingungen für die Darstellung des von ihm zur Gewinnung der Pimelinsäure verwendeten Suberons gefunden hatte, wies er durch Analyse und Vergleichung der physikalischen Constanten — insbesondere des elektrischen Leitungsvermögens — nach, dass die bereits von Dale und Schorlemmer<sup>2)</sup> aus Suberon durch Oxydation mittels Salpetersäure gewonnene  $\alpha$ -Pimelinsäure identisch ist mit der nach Perkin jun.<sup>3)</sup> aus Trimethandibromür und Natriummalonsäureester erhaltenen normalen Pentandicarbonsäure,  $HO \cdot CO \cdot (CH_2)_5 \cdot CO \cdot OH$ . Daraus folgt für das Suberon die Structur des Cycloheptanons oder Ketoheptamethylens.

Zu derselben Ansicht über die Constitution des Suberons kam auch Markownikoff in mehreren Mittheilungen in den Comptes rendus<sup>4)</sup> denen ausführliche Abhandlungen in dem Journal der russischen chemischen Gesellschaft<sup>5)</sup> gefolgt sind. Am Schlusse der letzten beschwert sich Markownikoff über Mager's Einmischung in ein fremdes, d. h. sein eigenes, Arbeitsgebiet um so mehr, als die Mager'sche Untersuchung »nur in entferntem Zusammenhange mit den anderen Arbeiten desselben Laboratoriums steht.« Markownikoff würde diese Vorwürfe gegen Mager und gegen den Leiter des Laboratoriums, Prof. J. Wislicenus, wohl nicht erhoben haben, wenn

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 275, 356 ff.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 199, 149.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 18, 3249.

<sup>4)</sup> Compt. rend. 110, 466 und 115, 462.

<sup>5)</sup> Journ. d. russ. chem. Ges. 1893, 364—381 und 1893, 574 ff. referirt. in diesen Berichten 26, R. 813 und 27, R. 47.