

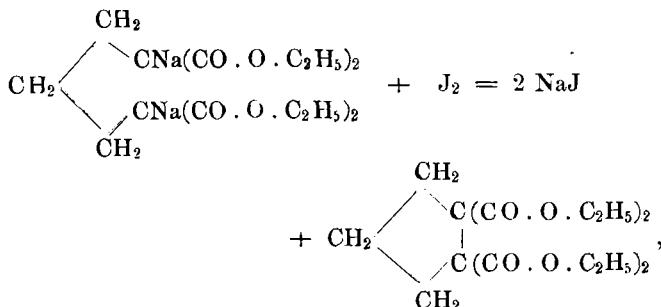
328. Karl Theodor Pospischill: Ueber die beiden stereoisomeren 1,3-Pentamethylenedicarbonsäuren.

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

(Eingegangen am 25. Juli.)

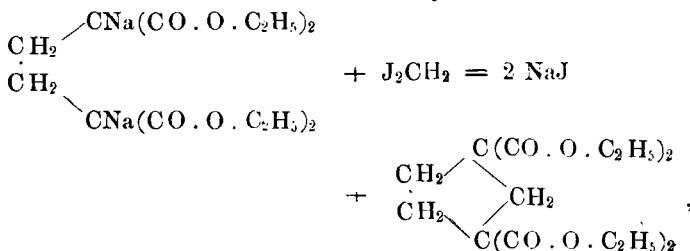
Seit A. v. Baeyer's erster Entdeckung¹⁾ stereoisomerer cyclischer Dicarbonsäuren, welche durch die Lagerung der beiden Carboxylgruppen auf derselben (*cis-cis*) oder verschiedener (*cis-trans*)-Seiten der Ringebene entstehen, ist bereits eine grössere Reihe analoger Isomerer gewonnen worden.

So hat W. H. Perkin jun., zuerst im Baeyer'schen Laboratorium, ausser Dicarbonsäuren des Tri- und Tetramethylens auch die 1.2-Pentamethylendicarbonsäuren²⁾ 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.

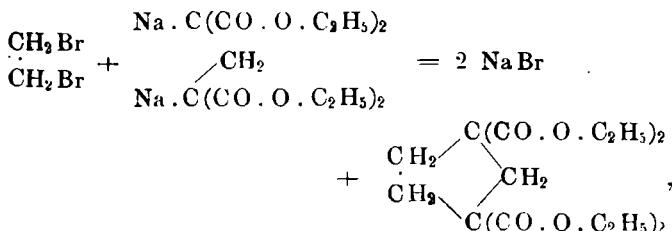
Die diesen isomeren 1,3-Dicarbonsäuren des Cyclopentans sollten sich aus der 1.1.3.3-Pentamethentetracarbonsäure gewinnen lassen, deren Aethyllester entweder aus der Dinatriumverbindung des 1.1.4.4-Butantetracarbonsäureesters durch Methendijodür,



¹⁾ Ann. d. Chem., 245, 169.

²⁾ Journ. Chem. Soc. 1885, 244 und 1894, 586.

oder aus Dinatrium-1,1,3,3-Propantetrakarbonsäureester durch Aethylen-dihaloide.



wird dargestellt werden können.

Aus Butantetracarbonsäureester.

Diesen Ester erhält man nach Perkin jun.¹⁾ beim Kochen von Aethylendibromür 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 Mittheilung²⁾ mit Natriummalonsäureester in Butantetracarbonsäureester verwandeln, welche Reaction in einem Processe abläuft, wenn man statt des Aethylendibromides das Chlorid anwendet³⁾. 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 neutralisiert und durch Bleinitrat ein sehr voluminoses Bleisalz gefällt, das nach völligem Auswaschen unter Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt wurde. Die vom Schwefelblei abfiltrirte

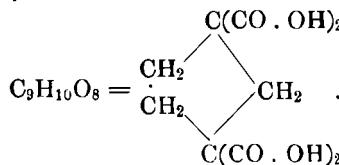
¹⁾ Diese Berichte 19, 2038.

²⁾ Bone und Perkin jun., Journ. Chem. Soc. 28, 108.

³⁾ Perkin, ebenda 27, 572.

Flüssigkeit dunstet im Vacuum über Schwefelsäure zu einer zähen Flüssigkeit ein, die allmählich zu einer weissen, sehr hygrokopischen Krystallmasse erstarrt. Da dieselbe noch geringe Mengen von Kaliumsalzen enthielt, wurde sie mit Aether ausgezogen und letzterer im trocknen Luftstrom 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 Titriren von 0.0940 g mit Zehntel-Normalkali wurden zur Neutralisation 0.0834 g Kaliumhydrat verbraucht, während die vierbärsische 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 kry-stallinisch, löst sich äusserst leicht in Wasser, Alkohol, Aether, Chlo-roform und Benzol, so gut wie nicht in Petroläther. Bei fractionirter Fällung der ätherischen Lösung durch Petroläther scheiden sich Oel-tröpfchen ab, die zwar allmählich erstarrten, 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 Umkristallisiren nicht mehr.

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

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 Schwabenschwanzzwillingen des Gypses sehr ähnlich sind.

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

Cyclopentan-1.3-cis-cis-Dicarbonsäure. 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 $C_5H_8(CO \cdot OH)_2$ stimmende Analysenzahlen.

Ber. C 53.16, H 6.33.

Gef. » 52.99, 53.06, » 6.38, 6.37.

Mit $\frac{1}{10}$ -Normal-Kalilauge titriert, 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 Kry stallisationen aus, die zwischen 80° und 100° schmolzen und durch häufig wiederholtes Umkristallisiren 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 C₇H₁₀O₄ 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 kristallisiert beim Erkalten innerhalb 12 Stunden nahezu vollständig in kleinen, flach prismatischen Krystallen wieder aus. Durch Wiederholung des Umkristallisirens 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° auskristallisierte 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 Verkoblung. Beim Oeffnen des wieder erkalteten Rohres ist kein Druck bemerkbar, die Lösung vollkommen ungefärbt. Nach dem Eindampfen im Wasser bade und schliesslich im Vacuumexsiccatore 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-Aenderungen 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	μ		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 maleinoiden 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 gefallten 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 Neutralisiren mit Calciumcarbonat durch Verdunsten dargestellt, zeigen dagegen wesentliche Unterschiede.

Salz a) der bei 120—121.5° schmelzenden Säure krystallisiert beim Verdunsten in schön ausgebildeten, monoklinen Tafeln, die bei 30° ihr fünffaches Gewicht Wasser zur Lösung verlangen.

Salz b) der bei 87—88.5° schmelzenden Säure dagegen löst sich schon im gleichen Gewichte Wasser von 20° 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-prozentigem 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 methylalkoholischen Lösung der Säure mit Chlorwasserstoffgas leicht erhältlich, ist ein unter 25 mm Druck bei 138—138.5° 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 Umkristallisiren aus heissem Wasser in feinen Nadelchen ab. Schmp. 224—226°; 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° destillirt, und beim Umkristallisieren aus heissem Wasser in sechsseitigen Tafeln und Blättchen von $154-155^{\circ}$. Schmelzpunkt kristallisiert. Formel $C_7H_9O_2N = C_5H_8(CO)_2NH$.

Gef. N 10.07. Gef. N 10.24.

Das Dianilid, $C_{19}H_{20}O_2N_2$ oder $C_5H_8(CO \cdot NH \cdot C_6H_5)_2$, bildet sich leicht beim Erhitzen des Anhydrides mit überschüssigem Anilin. Aus Methylalkohol kristallisiert 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 Azelaün-Keton¹⁾ 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 Schorlemmer²⁾ aus Suberon durch Oxydation mittels Salpetersäure gewonnene α -Pimelinsäure identisch ist mit der nach Perkin jun.³⁾ 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 Ketoheptamethylen.

Zu derselben Ansicht über die Constitution des Suberons kam auch Markownikoff in mehreren Mittheilungen in den Comptes rendus⁴⁾ denen ausführliche Abhandlungen in dem Journal der russischen chemischen Gesellschaft⁵⁾ 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

¹⁾ Ann. d. Chem. 275, 356 ff.

²⁾ Ann. d. Chem. 199, 149.

³⁾ Diese Berichte 18, 3249.

⁴⁾ Compt. rend. 110, 466 und 115, 462.

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