

häufigen, fraktionirten Krystallisationen nur Produkte von gleichem Verhalten, gleichem Wassergehalt und gleichem Schmelzpunkt erhalten wurden, so gelangt man zu dem Schluss, dass das durch die Einwirkung von Methyl entstandene Methylarbutin mit dem bereits in dem käuflichen Arbutin enthaltenen, natürlichen Methylarbutin identisch sein muss. Dass es auch mit dem von Michael erhaltenen Produkt identisch sei, ist wahrscheinlich; da aber noch kleine, sich übrigens leicht erklärende, Differenzen vorhanden sind und da bei Ueberführung in Acetochlorhydrose und Wiedereinführung der Glykose eine Isomerisirung der Letzteren, oder ein Wechsel in dem zur Verkettung dienenden Hydroxyl doch nicht ganz unmöglich wären, so muss diese Identität erst noch bestimmter nachgewiesen werden.

Ich habe Arbutin in methylalkoholischer Lösung mit drei Molekülen Kalihydrat und der entsprechenden Menge Jodmethyl erhitzt, sowie auch reines Methylarbutin weiterhin mit Kalihydrat und Jodmethyl behandelt, ohne dass es gelungen wäre Methyl in den Glykoseantheil einzuführen. Es wurde immer nur Methylarbutin vom Schmelzpunkt 175 bis 176° erhalten.

Versuche über die Einwirkung aromatischer und zweiwerthiger Alkoholbromüre auf Arbutin sind bereits im Gange.

Florenz, Istituto superiore.

### 367. Ad. Claus: Zur Kenntniss der Bibrombernsteinsäure aus der Diamidobernsteinsäure.

(Eingegangen am 25. Juli.)

Bei der Darstellung des Bibrombernsteinsäurediäthyläthers nach Kekulé's Vorschrift<sup>1)</sup> erhält man in der Regel aus den nach dem Abscheiden dieses Aethers mit Wasser bleibenden Lösungen beim Eindampfen derselben nicht unbedeutende Mengen einer zweiten, schön krystallisirenden Verbindung, welche nach dem Umkrystallisiren aus wässrigem Alkohol den constanten Schmelzpunkt 275° C. (uncorr.) zeigt. — Ich habe in Gemeinschaft mit Hrn. H. Wagner dieses Nebenprodukt einer näheren Untersuchung unterworfen, und diese hat ergeben, dass dasselbe Nichts anderes als der saure Aethyläther der Bibrombernsteinsäure ist:

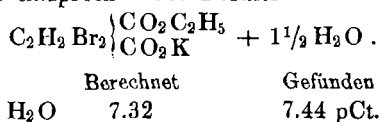
	Berechnet		Gefunden	
	für	$\begin{cases} \text{C O}_2 \text{C}_2 \text{H}_5 \\ \text{C O}_2 \text{H} \end{cases}$	I.	II.
C	23.68		23.92	23.44 pCt.
H	2.63		3.16	2.62 »
Br	52.55		52.69	— »

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm., Suppl. I, 388.

Diese Aetherbibrombernsteinsäure ist in heissem Wasser, in Alkohol und in Aether leicht löslich, und krystallisirt aus diesen Lösungsmitteln in farblosen Tafeln vom Schmelzpunkt 275° C.: durch Erhitzen mit der doppelten Menge, mit Salzsäuregas gesättigten Alkohols im geschlossenen Rohr auf 100° C. wird sie leicht in den Diäthyläther (Schmelzpunkt 59° C.) übergeführt.

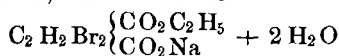
Das Kalisalz fällt beim Versetzen der alkoholischen Lösung der Aethersäure mit der berechneten Menge alkoholischer Kalilösung als weisse, voluminöse, aus feinen Nadeln bestehende Masse aus.

Es ist in Wasser leicht löslich und wird beim Eindunsten dieser Lösung in undeutlichen, farnkrautähulich gruppirten Kryställchen erhalten: Dieselben entsprechen der Formel:



Das getrocknete Salz liess finden: K = 11.42 und 11.66 pCt. Berechnet 11.40 pCt. K.

Das Natronsalz, auf gleiche Weise dargestellt, ist ebenfalls in Wasser leicht löslich und bildet dem Kalisalz ganz ähnliche dendriten-förmige Krystallmassen, die der Formel:



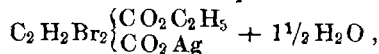
entsprechen.

	Berechnet	Gefunden	
H <sub>2</sub> O	9.9	10.05	10.42 pCt.

Das entwässerte Salz lieferte 7.63 pCt., berechnet 7.60 pCt. Na.

Das Silbersalz fällt aus den Lösungen der Alkalisalze auf Zusatz von Silbersalpeter als weisser, krystallinischer Niederschlag: Es löst sich beim schnellen Aufkochen mit Wasser vorübergehend zu einer ganz klaren Lösung, die sich aber schnell durch sich abscheidendes Bromsilber trübt; und die gleiche Zersetzung erfolgt beim Erwärmen der salpetersauren Lösung des Salzes.

Die entwässerte Verbindung ergab 25.86 pCt. Ag, berechnet 26.27 pCt. Das krystallisirte Salz verlor beim Erhitzen auf 112° C. 5.97 und 6.09 pCt. Wasser. Dies entspricht der Formel:



denn diese verlangt 6.16 pCt. Krystallwasser.

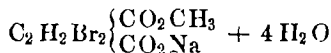
Beim Einleiten von trockenem Ammoniakgas in die alkoholische Lösung der Aethersäure scheidet sich ein weisser, feinkörniger Niederschlag aus, der in Wasser leicht löslich ist und beim Eindunsten dieser Lösung in eisblumenartigen Formen hinterbleibt. Derselbe repräsentirt

jedoch nicht das Ammoniaksalz der unveränderten Aethersäure, sondern ist bibromsuccinaminsaures Ammoniak:

Demnach hat sich die Einwirkung des Ammoniaks nicht auf die Neutralisation der Säure beschränkt, sondern sich zugleich auf die Oxäthylgruppe erstreckt, diese durch Amid ersetzend; und es ist dieser Vorgang um so bemerkenswerther, als bei der Einwirkung von Ammoniak auf die neutralen Aether der Bibrombernsteinsäure die Ersetzung der Aetherbindung durch Amid unter den gleichen Umständen nicht erfolgt, und überhaupt nur schwierig vor sich geht. Ein Versuch, die Bibromsuccinaminsäure aus diesem Ammoniaksalz durch Zersetzen mit verdünnter Salzsäure darzustellen, lieferte nicht das gewünschte Resultat: Obgleich, um einer weitergehenden Einwirkung der Salzsäure vorzubeugen, so verfahren wurde, dass nach dem Uebergiessen der concentrirten Salzlösung mit Aether tropfenweise Salzsäure zugesetzt wurde, war dennoch nur Bibrombernsteinsäure entstanden.

Der saure Methyläther der Bibrombernsteinsäure entsteht auf gleiche Weise als Nebenprodukt bei der Darstellung des neutralen Methyläthers<sup>1)</sup>: Er krystallisirt in würfelförmlichen Formen und ist nicht unzersetzt schmelzbar, sondern zersetzt sich bei ungefähr 245° C., ohne vorher zu schmelzen.

Das Natronsalz, aus der alkoholischen Lösung durch Zusatz der berechneten Menge Natronalkoholat dargestellt, krystallisirt aus der concentrirten, wässrigen Lösung in langen Nadeln, welche nach der Formel:

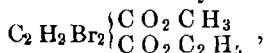


zusammengesetzt sind.

	Berechnet	Gefunden	
H <sub>2</sub> O	18.8	19.2	20.4 pCt.

Das getrocknete Salz ergab 6.96 pCt. Na; berechnet 7.3 pCt.

Der Bibrombernsteinsäureäthylmethyläther,



durch mehrstündiges Erhitzen einer mit Salzsäuregas gesättigten methylalkoholischen Lösung des sauren Aethyläthers im eingeschmolzenen Rohr auf 100° C. dargestellt, bildet glasglänzende, dimensionsreiche Krystalle, welche bei 62.5° C. (uncorr.) schmelzen.

In der Erwartung, für die von Hell<sup>2)</sup> aus  $\alpha$ -Jodbuttersäure mittelst Silber erhaltene Diäthylbernsteinsäure eine bequemere Dar-

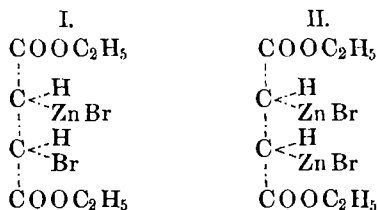
<sup>1)</sup> Für diesen fanden wir übereinstimmend mit den Angaben von Anschütz (diese Berichte XII, 2282) den Schmelzpunkt zu 61.5° (uncorr.).

<sup>2)</sup> Diese Berichte VI, 31.

stellungsmethode zu finden, hatte ich schon vor mehreren Jahren Hr. Wagner veranlasst, Bromäthyl und Natrium auf den Bibrombernsteinsäureäther in ätherischer Lösung einwirken zu lassen.

Als diese Versuche ein vollkommen negatives Resultat ergeben hatten — unter Bildung von viel Diäthyl entstehen aus dem Bibromäther, soweit er nicht unverändert bleibt, nur schmierige Massen, aus denen Nichts zur Untersuchung einladendes herauszubringen ist — hatten wir statt des Natriums Zink in Anwendung gebracht und endlich den Aether ganz ausgeschlossen. Allein auch so war die gewünschte Reaktion nicht zu erhalten, vielmehr zeigte sich, dass unter diesen Umständen das Bromäthyl ganz unangegriffen bleibt, während der Bibrombernsteinsäureäther ohne Bromabgabe in ein zinkhaltiges, dickflüssiges Oel verwandelt wird; die Untersuchung dieser Verbindung habe ich nun in Gemeinschaft mit Hr. Tenner wieder aufgenommen.

Mischt man Bibrombernsteinsäureäther mit soviel Bromäthyl, als zur vollständigen Lösung nöthig ist, und trägt Zinkstaub oder geraspelte Zinkspähne in diese Mischung ein, so erfolgt schon in der Kälte unter starker Erhitzung eine lebhafte Reaktion: Bringt man diese durch Erhitzen auf dem Wasserbade mit aufgesetztem Rückflusskühler zur Beendigung, so kann man alles Bromäthyl unverändert abdestilliren, und es hinterbleibt ein dicker, in der Regel gelb gefärbter Syrup von eigenthümlichem, penetrantem Geruch. Nach den Analysen, welche Hr. Tenner mit von verschiedenen Darstellungen herrührendem Material ausgeführt hat, kann es keinem Zweifel unterliegen, dass in diesem Produkt ein Gemisch von wesentlich zwei — je nach den Umständen in verschiedenen Mengenverhältnissen sich bildenden — Zinkverbindungen vorliegt, die sich einfach derart ableiten, dass sich in das Molekül des Bibrombernsteinsäureäthers zwischen Kohlenstoff und Brom einmal oder zweimal Zink eingeschoben hat, wie es die folgenden Formeln veranschaulichen:



Gefunden wurden nämlich bei verschiedenen Brom- und Zinkbestimmungen: der Bromgehalt schwankend zwischen 16 und 36 pCt., der Zinkgehalt von 12, bis zu 17 pCt. Die Formel I verlangt 16.3 pCt. Zink und 40 pCt. Brom, die Formel II dagegen 28 pCt. Zink und 34 pCt. Brom.

Wir hofften nun, durch Erhitzen dieser Zinkverbindung mit Bromäthyl im eingeschmolzenen Rohr die Einführung des Aethylrestes in den Bernsteinsäurekern unter Bildung von Bromzink durchzuführen zu können. Allein es gelingt das unter keinen Umständen: Erhitzt man auf Temperaturen bis zu  $150^{\circ}$ , so färbt sich die Masse dunkelbraun, hinterlässt aber bei der Destillation, nachdem so ziemlich alles Bromäthyl unverändert übergegangen ist, wieder nur den zinkhaltigen Syrup; und steigert man die Temperatur höher, so tritt allerdings Abscheidung von Bromzink ein, aber die Reaction ist wesentlich unter Bildung von Fumarsäure verlaufen. In demselben Sinn, d. h. unter Bildung von Fumarsäure, zerfällt der Zinkobromester unter den verschiedensten Umständen: So bei der trocknen Destillation, indem die Zersetzung oberhalb  $150^{\circ}$  beginnt, und indem bei  $220\text{--}225^{\circ}$  C. Fumarsäureäther unter theilweiser Zersetzung und Ausstossen von Fumarsäuredämpfen abdestillirt. — Bei der Destillation mit Wasserdämpfen wird der Fumarsäureäther direkt fast rein und wie es scheint in quantitativer Ausbeute gewonnen. Ebenso kann durch Kochen des Oeles mit Kalilauge oder mit Salzsäure die Darstellung der Fumarsäure als quantitativ bezeichnet werden, denn aus 5 g Bibrombernsteinsäureäther wurden bei verschiedenen quantitativ ausgeführten Versuchen bis zu 1.9 g Fumarsäure (nicht weiter gereinigt) erhalten, während der Theorie nach 5 g des Bibromäthers 2.04 g Fumarsäure entsprechen.

Die in diesen Berichten XIV, S. 1816 von Hrn. Lehrfeld veröffentlichte Mittheilung über die Einwirkung von Ammoniak auf Bibrombernsteinsäure und deren Aether hat mich veranlasst, in Gemeinschaft mit Hrn. Tenner die früher von mir und Helpenstein beschriebenen Versuche<sup>1)</sup> zur Vergleichung mit den von Hrn. Lehrfeld erhaltenen, auffallenden Resultaten zu wiederholen.

Zunächst müssen wir hervorheben, dass wir alle die von Claus und Helpenstein in der citirten Abhandlung angegebenen Daten auf's Genaueste bestätigt gefunden haben, dass es sich also nur noch darum handeln konnte, die Richtigkeit der von Hrn. Lehrfeld gemachten Angaben zu prüfen. — Hr. Lehrfeld meint (l. c. 1822), die Entstehung der von ihm als Imidobernsteinsäureamidester angesprochenen Verbindung, statt des nach unseren Erfahrungen sich bildenden Dianidobernsteinsäureesters, darauf zurückführen zu sollen, dass Claus und Helpenstein einerseits bei gewöhnlicher Temperatur, er dagegen bei  $60\text{--}80^{\circ}$  C. operirt habe. Wir haben dem gegenüber genau nach Lehrfeld's Angabe in eine

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 625.

Lösung von Bibrombernsteinsäureester in absolutem Alkohol getrocknetes Ammoniakgas eingeleitet und das Produkt einige Zeit auf eine Temperatur von 60—80° erhitzt:

Nach dem Eindunsten der alkoholischen Flüssigkeit und dem Reinigen des Rückstandes erhielten wir nur die bei 122° schmelzenden Krystalle des Diamidobernsteinsäureesters, aus deren alkoholischer Lösung auf Zusatz von alkoholischer Natronlösung das diamidobernsteinsäure Natron ausfiel, dessen Säure genau den Schmelzpunkt 151° C. zeigte. Obwohl wir den Versuch verschiedentlich wiederholt haben, konnte keinmal ein anderes Resultat erhalten werden.

Mit dem gleichen negativen Resultat haben wir die von Hrn. Lehrfeld als von Hrn. Lindner ausgeführt beschriebenen Versuche über die Einwirkung von Ammoniak auf die freie Bibrombernsteinsäure wiederholt; von der in Wasser, Alkohol und Aether unlöslichen Substanz, die dort als Diamidobernsteinsäure beschrieben ist, haben wir absolut Nichts erhalten können. Allerdings verläuft die Einwirkung des Ammoniaks auf die freie Bibrombernsteinsäure nicht in der Weise, dass leicht Diamidobernsteinsäure gebildet wird, sondern es geht unter diesen Umständen die Ersetzung des Broms nur bis zur Bildung der Bromamidobernsteinsäure, deren Ammoniaksalz beim Eindampfen der Röhreninhalte neben geringen Mengen von diamidobernsteinsäurem Ammoniak in so gut wie quantitativer Ausbeute gewonnen wird. Wenn also Hr. Lindner (l. c. p. 1819) angiebt, aus 200 g Bibrombernsteinsäure nur 4 g seiner vermeintlichen Diamidobernsteinsäure erhalten zu haben, so beweist er damit selbst, dass das von ihm untersuchte Produkt nur von einer Verunreinigung (etwa dem Glas der Einschmelzröhren?) herrühren kann, und dass er das eigentliche Produkt aus der Bibrombernsteinsäure ignoriert hat. Wie wenig die von Hrn. Lindner für seine Säure gefundenen Eigenschaften (Unlöslichkeit in Wasser, Alkohol und Aether) dazu berechtigen, dieselbe als Diamidobernsteinsäure anzusprechen, wird keiner besonderen Auseinandersetzung bedürfen! Wir müssen gestehen, wir können uns die, unseren Erfahrungen so direkt widersprechenden, Resultate des Hrn. Lehrfeld nicht anders erklären, als dadurch, dass er in der That gar nicht Bibrombernsteinsäure als Ausgangsmaterial unter Händen gehabt hat; spricht dafür schon die von ihm (l. c. 1820) gemachte Angabe, dass der von ihm benutzte Aether nach dem Reinigen den Schmelzpunkt 68° gezeigt habe, so weist darauf auch die (l. c. p. 1817) beschriebene Darstellungsmethode der Bibrombernsteinsäure hin: denn darnach wurden auf 15 g Bern-

steinsäure 15 g Brom und 45 g Wasser angewandt <sup>1)</sup>! In der Voraussetzung, dass diese Angabe doch wohl nur auf einem Druckfehler beruhen möge, haben wir uns in Betreff derselben in der Originalarbeit des Hrn. Lehrfeld <sup>2)</sup> Aufschluss zu verschaffen gesucht, aber dort p. 11 zur Darstellung der Bibrombernsteinsäure die folgende Vorschrift gefunden: »Je 15 g Bibrombernsteinsäure (!), 15 g Brom und 45 g Brom (!) wurden u. s. w.«

In Betreff der Abscheidung der Diamidobernsteinsäure aus ihren Salzen haben wir noch zuzufügen, dass dieselbe mit Vorsicht auszuführen ist, und am sichersten gelingt, wenn man die Salze mit Aether überschichtet, und dann erst unter fortwährendem Durchschütteln tropfenweis verdünnte Salzsäure zusetzt, so dass die aus dem Salz in Freiheit gesetzte Säure sofort in dem Aether gelöst und somit der weiteren Einwirkung der Salzsäure entzogen wird. Wenn man dagegen die Salze mit concentrirter Salzsäure im Ueberschuss versetzt hat, so wird beim nachherigen Schütteln mit Aether durch diesen fast Nichts aufgenommen, sondern es ist unter der Einwirkung der concentrirten Salzsäure eine in Aether unlösliche Verbindung entstanden, welche, wenn die Salzsäuremenge nicht zu gross war, sich als weisse, flockige Masse ausscheidet, dagegen in einem grossen Ueberschuss von concentrirter Salzsäure gelöst wird. Diese Verbindung ist offenbar dadurch entstanden, dass unter dem Einfluss der überschüssigen Säure mehrere Moleküle der Diamidobernsteinsäure unter Ammoniakabgabe zusammengetreten sind, ganz analog den Produkten, welche Schaal aus dem Asparagin <sup>3)</sup> unter der Einwirkung von salzsaurem Gas dargestellt hat. Soweit über dieses Produkt unsere Erfahrungen bis jetzt reichen, ist dasselbe nicht von constanter Zusammensetzung, sondern scheint, je nach den Bedingungen seiner Entstehung, in ziemlich weiten Grenzen variiren zu können. Die eingehende Untersuchung dieser Verhältnisse behalten wir uns vor.

Schliesslich sei noch kurz die Bromamidobernsteinsäure erwähnt, welche bei Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf die freie Bibrombernsteinsäure gewonnen wird. Ob unter diesen Umständen es möglich ist, nur Diamidobernsteinsäure aus der Bibromsäure zu erhalten, müssen wir vor der Hand noch dahingestellt sein lassen, weil wir auch bei sehr lange anhaltendem Erhitzen mit einem sehr grossen Ueberschuss von Ammoniak niemals mehr als Spuren der Diamidosäure erhalten konnten, und weil andererseits, auch wenn ein grosser Theil der Bibrombernsteinsäure noch

<sup>1)</sup> 118 g Bernsteinsäure erfordern theoretisch 320 g Brom.  
 Inaugural-Dissertation, Tübingen 1881.  
 Ann. Chem. Pharm. 157, 24.

unverändert geblieben war, doch immer schon etwas Diamidosäure gebildet zu sein schien. Aus dem Gesagten geht hervor, dass es nicht gelingt, die Bromamidobernsteinsäure direkt rein zu erhalten, und nach vielen vergeblichen Versuchen ist es uns nur durch fraktionirte Fällung des Silbersalzes gelungen in den mittleren Fraktionen ein reines Silbersalz zu erhalten. Bei den verschiedenen Versuchen, die mit variirenden Mengen Ammoniak aufgeführt wurden, wurde, nachdem bald nur 4 bald bis zu 24 Stunden im Wasserbade erhitzt war, der Röhreninhalt jedesmal eingedampft, der Rückstand unter Ausschütteln mit Aether mittelst Salzsäure zersetzt, und das aus der ätherischen Lösung erhaltene Säuregemisch nach dem Neutralisiren mit Kali durch Silbernitrat fraktionirt gefällt: die mittleren, rein weiss gefärbten, pulverigkrystallinischen Fraktionen repräsentiren das reine bromamidobernsteinsäure Silber von der Formel:



	Berechnet	Gefunden	
Br	18.7	18.4	— pCt.
Ag	50.7	50.4	51.3 »

Die aus dem Silbersalz abgeschiedene Säure ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich und krystallisirt aus diesen Lösungen in kleinen, sternförmig gruppirten Nadeln, welche bei 140° C. (uncorr.) schmelzen.

Die eingehende Untersuchung dieser Säure, ihrer Derivate und Umsetzungen wird fortgesetzt.

Freiburg i. B., den 23. Juli 1882.

### 366. A. Emmert und R. Friedrich: Ueber das $\gamma$ -Diäthylbutyrolacton.

(Eingegangen am 25. Juli.)

Die Reducirbarkeit des Phtalylchlorids zur Phtalaldehydsäure, des Succinylchlorids zum Butyrolacton gab uns Veranlassung, die Untersuchung des von Wischin<sup>1)</sup> aus Succinylchlorid und Zinkäthyl dargestellten Aethylendiäthyldiketon wieder aufzunehmen.

Der im Wesentlichen nach Wischin's Vorschrift dargestellte Körper ist entgegen dessen Angaben eine völlig unzersetzt destillirbare Flüssigkeit, deren Siedepunkt zwischen 230—235° liegt. Dieselbe reagirte stark sauer und gab bei der Analyse Zahlen, die auf ein Gemenge ungefähr gleicher Theile  $\gamma$ -Diäthylbutyrolacton und  $\gamma$ -Diäthyl-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 143, 262.