

der Einwirkung von Ammoniak auf Benzylchlorid gewonnen wurde, sehr leicht und rein erhalten, auch ist die Ausbeute befriedigend, indem 100 g Benzaldehyd 40 g ganz reinen Tribenzylamins lieferten.

Das vom ausgeschiedenen Tribenzylamin gewonnene alkoholische Filtrat enthält nun noch wie es scheint eine Reihe anderer Körper, welche ich bis jetzt noch nicht weiter untersucht habe. Nach dem Verdunsten des Alkohols hinterbleibt ein dickes schwer bewegliches Oel, circa 40 pCt. des Aldehyds, aus welchem sich nach langem Stehen Krystalle absetzen, welche gegen 52° schmelzen, mit deren Untersuchung ich beschäftigt bin.

Ebenso fordert die Bildungsweise des Tribenzylamins aus dem Aldehyd zu weiteren Versuchen auf. Sie ist unzweifelhaft auf nasgirendes Kohlenoxyd zurückzuführen, welches nach Andreasch's¹⁾ Untersuchungen aus Ammoniumformiat beim trockenen Erhitzen entsteht. Dasselbe nimmt das Aldehydsauerstoffatom auf, worauf das reichliche Auftreten von Kohlensäure beziehentlich Ammoniumcarbonat zurückzuführen ist; die einzelnen reducirten Benzylidenmoleküle aber werden dann unter Fixirung eines Moleküles Ammoniak zu Tribenzylamin vereinigt. Diese Gesichtspunkte geben die Richtung an, nach welcher diese Beobachtung weiter zu verfolgen ist, Versuche welche ich mir hierdurch vorbehalten möchte, namentlich auch die Einwirkung anderer Ameisensäurederivate auf Aldehyd- und Keton-artige Substanzen.

Göttingen, den 12. August 1885.

470. R. Leuckart: Ueber symmetrische und unsymmetrische Dimethylbernsteinsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 15. August.)

Aus verschiedenen, hier nicht näher zu erörternden Gründen lag mir an der Gewinnung disubstituierter, symmetrisch wie unsymmetrisch constituierter Derivate der Bernsteinsäure.

Als geeignetste Repräsentanten dieser Körperklassen mussten sich mir hierbei nach den neueren Mittheilungen von R. Otto und H. Beckurts²⁾ sowie von C. A. Bischoff und C. Rach³⁾ die me-

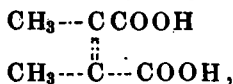
¹⁾ Diese Berichte XII, 973.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 825.

³⁾ Diese Berichte XVIII, 1202.

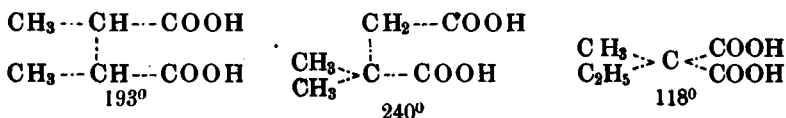
thylirten Verbindungen empfehlen, da dieselben, den betreffenden Angaben zu Folge, leicht und in grösserer Menge zu beschaffen sind.

R. Otto und Beckurts haben gelegentlich ihrer interessanten Untersuchungen der Pyrocinchonsäure — nach der Ansicht dieser Forscher der symmetrischen Dimethylacetylendicarbonsäure —



das eigenthümliche Verhalten dieses Körpers gegen nascirenden Wasserstoff studirt. Beim Behandeln mit verschiedenen Reductionsmitteln erhielten nun genannte Forscher aus dieser Dimethylacetylendicarbonsäure, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$, drei isomere Butylendicarbonsäuren, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4$, eine schwerer lösliche, welche in geringerer Menge sich gebildet hatte, in glänzenden bei $240\text{--}241^\circ$ schmelzenden Blättchen, oder anscheinend prismatischen Nadeln krystallisirte, die andere vom Schmelzpunkt $193\text{--}194^\circ$, während gleichzeitig die Bildung einer bei $118\text{--}120^\circ$ schmelzenden Säure beobachtet wurde.*

Die Constitution dieser so erhaltenen Adipinsäuren wird von Otto und Beckurts der Art gedeutet, dass die Säure vom Schmelzpunkt 193° der symmetrischen Dimethylbernsteinsäure entsprechen soll, während die Säure 240° die Constitution der unsymmetrisch substituirtten Isomeren besitzt, die Säure vom Schmelzpunkt $118\text{--}120^\circ$ dagegen mit einem Körper zu identificiren ist, welchen M. Conrad und C. A. Bischoff¹⁾ nach seiner Synthese als Methyläthylmalonsäure charakterisirt haben. Die Constitution der drei Isomeren entspricht demnach den Formeln:



Anschliessend an diese Thatsachen machten nun aber Otto und Beckurts weiter die interessante Beobachtung, dass die Säure 193° durch Erhitzen in ihr Anhydrid überzuführen war, welches dann beim Kochen mit Wasser glatt in das Hydrat der unsymmetrisch substituirtten Isomeren 240° überging, demnach die glatte Ueberführung der symmetrischen Dimethylbernsteinsäure in die unsymmetrische.

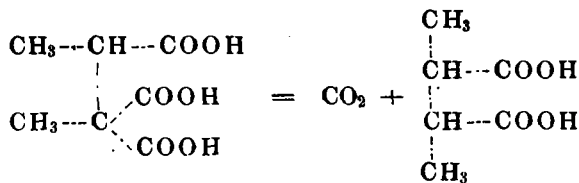
Kurze Zeit später glaubten C. A. Bischoff und C. Rach die von Otto und Beckurts durch Reduction von Pyrocinchonsäure erhaltende Säure 193° übereinstimmend mit der Annahme dieser Forscher als symmetrische Dimethylbernsteinsäure identificiren zu müssen, indem sie einen Körper von gleichen Eigenschaften auf verschiedenen Wegen synthetisch als Dimethylbernsteinsäure erhalten hatten.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 204, 104.

Nach diesen Beobachtungen schien mir der Weg gegeben, symmetrisch und unsymmetrisch substituirte Derivate der Bernsteinsäure zu erhalten.

Als Ausgangsproduct wählte ich unter den verschiedenen von B. und R. zur Synthese empfohlenen Methoden den methyilirten Propenyltricarbonsäureäther. Derselbe lässt sich leicht erhalten, wenn man nach Bischoff's Angabe α -Brompropionsäureäther — Fraction 85—87° bei einem Drucke von 50—60 mm — auf Natriummethylmalonsäureäther einwirken lässt. Es resultirt ein ätherisch riechendes Liquidum, welches bei einem Drucke von 50—60 mm gegen 190° siedet, während bei gewöhnlichem Luftdrucke der Siedepunkt bei 273—275° zu liegen scheint.

Durch Kochen mit Salzsäure erhielt ich aus diesem Aether als Hauptproduct ¹⁾ eine Krystallisation, welche nach dem Aufkochen mit etwas Thierkohle aus heisser Lösung in prachtvollen weissen, warzenförmig aggregirten Nadeln anschoss. Der Schmelzpunkt lag bei 188—189° ²⁾, indem beim Schmelzen unter Gasentwicklung zugleich eine Wasserabspaltung zu beobachten war. Die Analyse deutete auf die Zusammensetzung $C_6H_{10}O_4$, somit der gewünschten Dimethylbernsteinsäure, welche aus der intermediär gebildeten Butenyltricarbonsäure unter Kohlensäure-Abspaltung entstanden war.



1. 0.1969 g Substanz ergaben 0.3517 g Kohlensäure und 0.1201 g Wasser entsprechend 0.0959 g Kohlenstoff = 48.7 pCt. und 0.0133 g Wasserstoff = 6.77 pCt.

2. 0.1820 g Substanz gaben 0.3277 g Kohlensäure und 0.1140 g Wasser entsprechend 0.0894 g Kohlenstoff = 49.12 pCt. und 0.01255 g Wasserstoff = 6.88 pCt.

Für die Verbindung $C_6H_{10}O_4$

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	49.3	48.7	49.12 pCt.
H	6.85	6.77	6.88 >

¹⁾ Andere beim Verseifen entstandene Producte habe ich nicht weiter untersucht.

²⁾ Die Substanz wurde von Beginn des Experiments an im Schwefelbade belassen, cf. Otto und Beckurts l. c.

Die Säure zeigt nun im Wesentlichen Eigenschaften, wie sie Otto und Beckurts für die Adipinsäure beschreiben, welche sie aus Pyrocinchonsäure beim Behandeln mit Reductionsmitteln erhalten haben, Angaben, welche auch mit früheren Beobachtungen von Roser ¹⁾ Weidel und Brix ²⁾ und E. von Meyer ³⁾ übereinstimmen.

Nach der Bischoff'schen Synthese, welche hier ihre Bestätigung findet, ist dieselbe ohne Zweifel als symmetrische Dimethylbernsteinsäure anzusehen.

Otto und Beckurts beobachteten nun das interessante Verhalten ihrer Säure beim Erhitzen, wobei dieselbe in eine in Wasser schwerer lösliche und höher bei 240—241° schmelzende Isomere übergeht, welche nach ihrer Annahme als unsymmetrische Dimethylbernsteinsäure anzusehen ist.

Ich habe nun die von mir synthetisch erhaltene Verbindung in gleicher Weise auf ihr Verhalten beim Erhitzen geprüft, musste jedoch dabei die auffallende Beobachtung machen, dass eine gleiche Ueberführung hier nicht gelingt. Otto und Beckurts konnten den Uebergang »völlig erreichen, indem sie ihre Säure kurze Zeit etwas über den Schmelzpunkt ungefähr auf 200° erhitzen und das dann gebildete Anhydrid in Wasser aufnehmen«. Ich habe nun die von mir erhaltene Säure mehrmals verschieden lang, zuletzt gegen zwei Stunden bei ca. 200° im Schmelzen erhalten und dann in Wasser wieder aufgenommen, ohne jedoch den gleichen Uebergang in eine schwerer lösliche und höher schmelzende Isomere beobachten zu können.

Meine Säure verhielt sich vielmehr der Art, dass sie allerdings auch zunächst in ihr Anhydrid übergeführt wurde, welches nach dem Entfernen des Wassers aus völlig alkohol- und wasserfreiem Aether in schönen irisirenden Blättchen krystallisirte, welche bereits bei 79—81° ihren Schmelzpunkt hatten. Nach der Analyse stellen dieselben das Anhydrid $C_8H_8O_3$ dar, da 0.1778 g Substanz 0.3656 g Kohlensäure und 0.0993 g Wasser ergaben, entsprechend 0.0997 g Kohlenstoff = 56.07 pCt. und 0.0113 g Wasserstoff = 6.2 pCt.

Für die Verbindung $C_8H_8O_3$

	Berechnet	Gefunden
C	56.25	56.07 pCt.
H	6.25	6.2 »

Wurde die Schmelze aber in Wasser aufgenommen, so ergab sich allerdings, dass das erhaltene Hydrat keine einheitliche Substanz darstellte; nach oftmals wiederholtem Umkrystallisiren gelang es mir vielmehr, dasselbe in zwei Körper zu trennen, von denen der erstere,

¹⁾ Diese Berichte XV, 2012.

²⁾ Wien. Monatshefte IV, 603 ff.

³⁾ Journ. f. pr. Chem. 2, XXVI, 337.

der Hauptsache nach entstandene, und in Wasser etwas schwerer lösliche, nach Habitus und Schmelzpunkt sowie nach dem Verhalten beim Schmelzen das Ausgangsproduct — symmetrische Dimethylbernsteinsäure — darstellte. Der zweite Körper — in Wasser etwas leichter löslich — wurde in prachtvollen glänzenden Prismen mit charakteristisch ausgeprägter Endfläche erhalten, und sein Schmelzpunkt lag scharf bei 121—122°. Andere einheitliche Substanzen waren mir bei verschiedenen Versuchen unmöglich nachzuweisen.

Was nun die bei 121—122° schmelzende Säure betrifft, so ist die Natur derselben zunächst noch aufzuklären. Auch Otto und Beckurts¹⁾ erhielten bei der Reduction von Pyrocinchonsäure sowohl mit Natriumamalgam als auch Jodwasserstoffsäure eine Substanz, vom Schmelzpunkt 118—120°, welche sie als Methyläthylmalonsäure erkannten, eine Annahme, welche auch Weidel und Brix²⁾ für eine von ihnen aus Pyrocinchonsäureanhydrid mit Natriumamalgam erhaltene Säure vom Schmelzpunkt 121° machen. In welcher Beziehung aber die von mir erhaltene Säure zu diesen beiden Körpern steht, kann ich noch nicht entscheiden, jedenfalls war es mir nicht möglich, die Identität mit Methyläthylmalonsäure nachzuweisen; das von mir erhaltene Product spaltete bei 180° noch nicht Kohlensäure ab, vielmehr liess sich die kleine Menge, welche mir zu Gebote stand bei raschem Erhitzen unzersetzt destilliren, so dass das Destillat unverändert den Schmelzpunkt 121° zeigte; ohne dass ich die Bildung von Methyläthyllessigsäure hätte dabei nachweisen können.

Nach diesen Beobachtungen stehen wir nun vor der Thatsache, dass zwei isomere Säuren $C_6H_{10}O_4$ existiren, welche bei sonst gleichen physikalischen Eigenschaften sich wesentlich dadurch unterscheiden, dass die eine — nach Otto und Beckurts — sich durch Erhitzen in eine höher schmelzende Isomere überführen lässt, während die andere, wie ich beobachtete, diesen Uebergang nicht zeigt; letzterer Säure jedoch ist nach ihrer Synthese aus Methylmalonsäureäther und α -Brompropionsäureäther die Constitution als der symmetrisch substituirten Dimethylbernsteinsäure zu vindiciren.

Es liegt nicht in meiner Absicht, diese eigenthümlichen Isomerieverhältnisse weiter zu verfolgen oder eine Ansicht über dieselben aussprechen zu wollen. Interessant werden zunächst nach dieser Richtung hin die Versuche sein, welche über das Verhalten beim Erhitzen der aus α -Brompropionsäure und molekularem Silber erhaltenen, mit der aus Pyrocinchonsäure dargestellten anscheinend identischen Verbindung³⁾ anzustellen sind — ich müsste fürchten, zu sehr das

¹⁾ l. c.

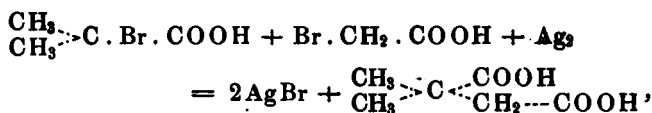
²⁾ Wiener Monatshefte IV, 603.

³⁾ l. c. 846.

Arbeitsgebiet der HHrn. Otto und Beckurts zu streifen; mir lag vielmehr vor der Hand nur an der Gewinnung der betreffenden Bernsteinsäurederivate. Auf einen Punkt möchte ich indess noch hinweisen, dass es nämlich Otto und Beckurts¹⁾ nicht gelungen ist auch bei der Reduction der Pyrocinchonsäure mittelst Jodwasserstoffsäure die Butylendicarbonensäure vom Schmelzpunkt 241° zu erhalten, obwohl bei diesen Versuchen eine Temperatur von 220° in Anwendung gekommen war, so dass betreffende Forscher zu der Annahme gezwungen sind, dass Gegenwart von Jod oder Jodwasserstoffsäure den Uebergang der Verbindung in die andere verhindern muss²⁾, eine Annahme, deren experimentelle Prüfung allerdings in Aussicht gestellt ist. Ferner muss wohl auffallend erscheinen, dass die Butylendicarbonensäure 241° ein ächtes, wenn auch zweifach und unsymmetrisch substituirtes Bernsteinsäurederivat die Anhydridbildung nicht zeigen soll³⁾.

Nachdem es mir so nicht gelungen war aus dem symmetrischen durch molekulare Umlagerung ein unsymmetrisches Derivat der Bernsteinsäure zu erhalten, suchte ich die Gewinnung eines solchen in anderer Richtung auf synthetischem Wege zu erreichen, wobei naturgemäss als Ausgangskörper bereits secundär substituirte Substanzen in Anwendung zu bringen waren. Eine solche bot sich in gewünschter Weise in der Isobuttersäure. Dieselbe — von Kahlbaum bezogen — wurde nach Markownikow⁴⁾ in ihr α -Bromderivat übergeführt und dieses für die Synthese verwerthet.

Nachdem ein Versuch, analog der Wislicenus'schen Synthese der Adipinsäure aus β -Jodpropionsäure — in ähnlicher Weise, wie auch Otto und Beckurts aus α -Brompropionsäure symmetrische Dimethylbernsteinsäure⁵⁾ erhalten haben — aus einem Gemisch gleicher Moleküle α -Bromisobuttersäure und Bromessigsäure



die gewünschte Säure zu erhalten keinen Erfolg hatte, schien es mir am geeignetsten, zu diesem Zwecke vom Malonsäureäther auszugehen. In der That gelingt es so leicht die gewünschte Verbindung zu erhalten.

¹⁾ l. c. 843.

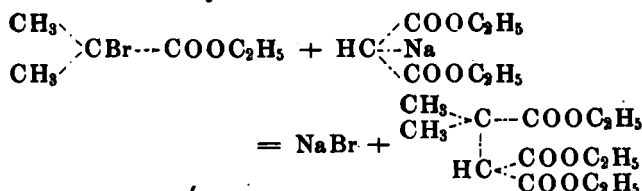
²⁾ Ob vielleicht die vorausgegangene Behandlung mit Salzsäure in ähnlicher Weise an dem Nichtgelingen meiner Versuche die Schuld trägt, werde ich noch prüfen.

³⁾ l. c. 843.

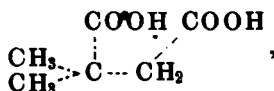
⁴⁾ Ann. d. Chem. und Pharm. 153, 229.

⁵⁾ loc. cit. 846.

Beim Aetherificiren des rohen, durch Bromiren der Isobuttersäure gewonnenen Reactionsproductes und nachherigem Fractioniren des durch Wasser abgeschiedenen Oeles im Vacuum, lässt sich bequem reiner α -Bromisobuttersäureäther gewinnen. Derselbe tritt leicht mit Natriummalonsäureäther in Reaction und es resultirt ein Liquidum, welches bei einem Drucke von 30—40 mm bei 181—185° unzersetzt, bei gewöhnlichem Luftdrucke bei 279—281° unter geringer Zersetzung siedet und nach seiner Synthese



einen Isobutenyltricarbonsäureäther darstellt. Derselbe wurde durch Kochen mit Salzsäure verseift und so eine in prachtvollen Prismen krystallisirende Säure vom Schmelzpunkt 138—139° erhalten. Dieselbe, leicht in Wasser löslich, zeigte bei der Analyse die Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$, demnach einer Dimethylbernsteinsäure, nach ihrer Synthese aber der unsymmetrisch substituirt



welche aus der intermediär gebildeten Isobutenyltricarbonsäure durch Kohlensäureabspaltung gebildet ist.

0.2045 g Substanz ergaben 0.3689 g Kohlensäure und 0.1301 g Wasser entsprechend 0.1006 g Kohlenstoff 49.19 pCt. und 0.0144 g Wasserstoff = 7.0 pCt.

Für die Verbindung $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$ ist

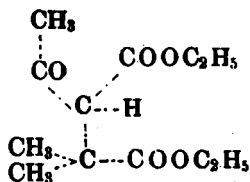
	Berechnet	Gefunden
C	49.30	49.19 pCt.
H	6.85	7.00 >

Die Säure zeigt auch sonst die Eigenschaften einer Bernsteinsäure, da sie gegen 180° unter Wasserabspaltung ein Anhydrid bildet.

Die gleiche Synthese dieser Säure ist von George Tate¹⁾ bereits früher versucht worden, ohne dass jedoch derselbe zu einem gewünschten Resultate gelangt. Ich kann nach meinen Erfahrungen die Angaben des genannten Herren nicht bestätigen; derselbe giebt an, dass erst nach zweitägigem Erhitzen der Agentien auf 130—160° Bromnatriumabscheidung erfolgt, dass aus dem Destillat in geringer Menge eine Säure durch Verseifen zu erhalten ist, deren

¹⁾ Dessen Inaug.-Dissert., Würzburg 1879.

Schmelzpunkt dem einer Dimethylbernsteinsäure sehr nahe liegt, welche er durch Verseifen eines von ihm dargestellten nicht vollkommen reinen α -Acetyl- β -Dimethylbernsteinsäureesters



erhalten hatte und der bei 74° liegen soll. Diese Säure wird seither in der Literatur als unsymmetrische Dimethylbernsteinsäure geführt. Ich glaube diese abweichenden Resultate darauf zurückführen zu müssen, dass der von Tate benutzte α -Bromisobuttersäureäther nicht rein gewesen ist, oder, dass eine Verwechslung mit niederschmelzenden Producten der Verseifung des Aethers stattgefunden hat, Producte, welche sich durch genügend durchgreifend geleitete Reaction in Dimethylbernsteinsäure 139° überführen lassen. Die Reaction erfolgt glatt und wie bei allen bis jetzt bekannten Malonsäuresynthesen fast quantitativ, beim Verseifen des Aethers durch Kochen mit Salzsäure resultirt in ausgiebiger Menge die Säure 139° .

Andrerseits sind bereits mehrfach früher Säuren von der Zusammensetzung und dem Schmelzpunkte meiner Dimethylbernsteinsäure beobachtet worden, Säuren, welche jedoch bis jetzt noch nicht hinreichend charakterisirt und vermuthlich nun mit der von mir erhaltenen identisch sind, zumal sie aus Acetonderivaten dargestellt wurden. Zunächst erhielt Kachler¹⁾ bei der Oxydation des Phorons und Campfers eine Säure $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$, welche er für Adipinsäure hält, von der Rudzinski-Rudno²⁾ vermuthet, dass sie mit dem von ihm erhaltenen Oxydationsproducte der Camphensäure identisch ist. Der Schmelzpunkt dieses Körpers liegt bei $135\text{--}140^\circ$. bei höherer Temperatur bildet er ein Anhydrid, welches bei $90\text{--}92^\circ$ schmilzt. Die von mir erhaltene Säure verhält sich analog wie diese und zeigt ausserdem dieselben physikalischen Eigenschaften, welche Pinner³⁾ einer Säure $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$ zuschreibt, welche nach dessen Annahme die unsymmetrische Dimethylbernsteinsäure darstellt. Bei der Oxydation der von Pinner entdeckten Mesitylsäure $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3$ wurden zwei Oxydationsproducte Dimethylmalonaminsäure $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$ und eine Verbindung $\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_3$ erhalten, welche nach Pinner's Annahme Dimethylbernsteinsäureimid darstellt, da sie beim Kochen mit Alkalien in Ammoniak und die Säure $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$ zerfällt, welche bei ihren Be-

¹⁾ Ann. der Chem. und Pharm. 162, 73.

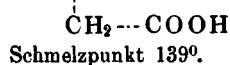
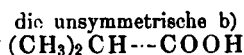
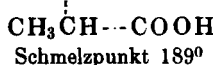
²⁾ Dessen Inauguraldissertation. Würzburg, 1882.

³⁾ Diese Berichte XV, 513.

ziehungen zu der Dimethylmalonsäure als die bis jetzt noch unbekannte unsymmetrische Dimethylbernsteinsäure anzusehen ist. Dieselbe schmilzt bei 140° , geht bei 190° in ihr Anhydrid über, krystallisiert aus Wasser in farblosen, durchsichtigen, glasglänzenden, kurzen dicken Prismen^c, Angaben, welche vollständig mit den von mir gemachten Beobachtungen übereinstimmen. Ich glaube dadurch die Identität beider Verbindungen behaupten zu können und somit auch der Annahme Pinner's bezüglich der Natur seiner Verbindung als unsymmetrischer Dimethylbernsteinsäure durch die Synthese die nöthige Stütze verliehen zu haben.

Andererseits behalte ich mir jedoch vor gelegentlich weiterer Versuche über mein Product auch eine Vergleichung mit der aus Phoron beziehungsweise Camphensäure entstehenden Säure $C_6H_{10}O_4$ vorzunehmen, um somit Rückschlüsse auf die Natur der Camphensäure, Campfersäure und auch des Camphers ziehen zu können.

Zum Schlusse gestatte ich mir die gewonnenen Resultate meiner Beobachtungen nochmals zusammenzustellen. Es existiren danach, wie es unseren heutigen theoretischen Ansichten entspricht zwei isomere Disubstitutionsproducte der Bernsteinsäure, welchen nach ihrer Synthese unzweifelhaft die Constitution einer symmetrischen und unsymmetrischen zukommt.



Dieselben lassen sich nicht in einander überführen, das Verhalten der unsymmetrischen soll allerdings nach dieser Richtung hin noch eingehender untersucht werden; Beide aber verhalten sich wie ächte Bernsteinsäurederivate, indem sie Anhydride liefern, deren Schmelzpunkte unter 100° liegen.

Ueber die Natur der isomeren Pyrocinchonsäurederivate erlaube ich mir nicht, eine Ansicht auszusprechen; jedenfalls aber möchte ich darauf hinweisen, dass aus Pyrocinchonsäureanhydrid, deren einfache Molekularformel $C_6H_6O_3$ von Weidel und von Schmidt¹⁾ durch eine Dampfdichtebestimmung allerdings festgestellt wurde, bei der Reduction dennoch Körper von höherem Molekulargewichte recht wohl entstanden sein können, eine Annahme, welche jedenfalls bei den labilen Structurverhältnissen der Pyrocinchonsäure a priori nicht zu verwerfen ist.

Göttingen, den 13. August 1885.

¹⁾ Diese Berichte XII, 1151.