

### 89. Olga Davidoff: Ein Fall der Bildung von Bernsteinsäure- äthylester.

(Eingegangen am 18. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Auf Anregung des Hrn. Prof. Butlerow habe ich eine Untersuchung einiger zusammengesetzter Aether zweibasischer Säuren und zweiatomiger Alkohole unternommen. Von solchen Estern waren zwei Bernsteinsäureäthylester bekannt. Der eine ist von Lourenço<sup>1)</sup> beim Erhitzen eines Gemenges von Bernsteinsäure und Aethylenglycol auf 300° erhalten; er schmilzt bei 90° und lässt sich nicht unzersetzt destilliren. Der zweite ist von Prof. v. Richter<sup>2)</sup> erhalten und stellt eine Flüssigkeit dar, die bei 212° siedet.

Durch die Eigenschaft, bei einer verhältnissmässig niedrigen Temperatur unzersetzt zu siedern, unterscheidet sich dieser letzte Ester bedeutend von dem Ester Lourenço's, ebenso wie von den Producten, die ich beim Erhitzen von Trioxymethylen und Aethylenoxyd mit Bernsteinsäureanhydrid und von Jodmethylen mit bernsteinsaurem Silber erhalten habe. Diese Producte zersetzen sich leicht beim Erhitzen. Da Prof. v. Richter die Bedingungen, unter welchen er seinen Ester erhalten hat, nicht genauer angibt, so suchte ich denselben aus Aethylenbromid und bernsteinsaurem Silber durch Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren darzustellen. Ich erhielt jedoch bei 100—110° nur Lourenço's krystallinischen Ester; bei höherer Temperatur trat Zersetzung unter Entwicklung bedeutender Mengen von Gas ein. Ich wandte mich daher brieflich an Prof. v. Richter mit der Bitte, die Bedingungen der Darstellung des in Frage stehenden Esters mir mittheilen zu wollen. Prof. v. Richter war so freundlich, mir zu antworten, dass, so viel er sich erinnere, der Ester durch Erhitzen im Rohre von Aethylenbromid mit bernsteinsaurem Kalium in alkoholischer Lösung bereitet sei. Die Gegenwart von Alkohol führte zur Vermuthung, dass der von Prof. v. Richter erhaltene Körper nicht Bernsteinsäureäthylester,  $C_2H_4(CO_2C_2H_5)_2$  sei; derselbe ist bekanntlich in der That von Heintz<sup>3)</sup> beim Erhitzen von Bernsteinsäureanhydrid mit absolutem Alkohol neben Aethylbernsteinsäure erhalten worden. In dem Verfahren von Prof. v. Richter konnte aber das Bernsteinsäureanhydrid durch Spaltung des Aethylenbernsteinsäureesters, welcher sich aus Aethylenbromid und bernsteinsaurem Kalium bilden musste, entstanden sein. Der Versuch bestätigte diese Vermuthung.

<sup>1)</sup> Lourenço, *Ann. chim. phys.* 1863, 293.

<sup>2)</sup> Richter, *Journ. f. pr. Chem.* 20, 207.

<sup>3)</sup> Heintz, *Jahrb.* 1859, 280.

Aequivalente Mengen von entwässertem bernsteinsäurem Kalium und Aethylenbromid wurden mit absolutem Alkohol während 42 Stunden im zugeschmolzenen Rohre auf  $150^{\circ}$  erhitzt. Beim Oeffnen desselben entweicht etwas Gas. Der vom Kaliumbromid abfiltrirte flüssige Inhalt wurde bis  $100^{\circ}$  unter Anwendung eines Dephlegmators destillirt, dann die Destillation ohne Dephlegmator bis  $240^{\circ}$  fortgesetzt. Bei dieser Temperatur trat Zersetzung des Rückstandes unter Entwicklung von Kohlensäure ein. Aus dem zwischen  $100$ — $240^{\circ}$  übergegangenen Antheile wurde nach wiederholten fractionirten Destillationen eine Hauptfraction,  $215$ — $218.5^{01}$ ), ausgeschieden. Um die Natur des erhaltenen Körpers festzustellen, wurde ein Theil davon durch concentrirte Jodwasserstoffsäure beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf  $100^{\circ}$  zerlegt. Dabei gaben  $1.80$  g Substanz  $2.75$  g Jodäthyl vom Siedepunkt  $72^{\circ}$  statt der für Bernsteinsäureäthylester berechneten  $3.28$  g. (Aus Bernsteinsäureäthylester hätten nur  $1.6$  g entstehen können.) Die neben Jodäthyl erhaltene Bernsteinsäure besass den richtigen Schmelzpunkt.

Eine Dampfdichtebestimmung (in Isoamylalkoholdampf) nach der von Brühl<sup>2)</sup> abgeänderten Hofmann'schen Methode ergab folgende Zahlen:

$p = 0.024$  g;  $t = 131.6^{\circ}$ ;  $b = 766$  mm;  $b' = 737$  mm;  $v = 1211.51$ ;  
 $d$  (bezogen auf Luft) =  $6.09$  (berechnet für  $C_2H_4(CO_2C_2H_5)_2$   $6.03$ ).

Aus den angeführten Resultaten folgt, dass der von Prof. v. Richter erhaltene Ester in der That Bernsteinsäureäthylester ist. Es sei hier bemerkt, dass der für die Bernsteinsäure in allen Lehr-<sup>3)</sup> und Handwörterbüchern<sup>4)</sup>, sowie in allen Originalabhandlungen angeführte Schmelzpunkt  $180^{\circ}$  <sup>5)</sup> ( $180.5^{\circ}$ )<sup>6)</sup> nicht der richtige ist. Die Bernsteinsäure schmilzt bei  $185^{\circ}$ . Diesen Schmelzpunkt besitzt die reine, käufliche Säure, und er wird durch wiederholtes Umkrystallisiren der Säure aus Wasser nicht verändert. Denselben Schmelzpunkt besass auch die Bernsteinsäure, die ich durch Zerlegen des Aethers mit Jodwasserstoffsäure erhalten habe. Die Schmelzpunktbestimmungen wurden in Capillarröhren ausgeführt, wobei das Thermometer ganz in die Heiz-

<sup>1)</sup> Der Siedepunkt von Bernsteinsäureäthylester ist  $217^{\circ}$  nach Kopp (Ann. Chem. Pharm. 95, 327);  $216.5^{\circ}$  nach Perkin (Journ. of the chem. soc. of London 45, 575) und  $215.4^{\circ}$  nach Weger (Ann. Chem. Pharm. 221, 89).

<sup>2)</sup> Brühl, diese Berichte IX, 1369).

<sup>3)</sup> Gmelin, Laubenheimer, Rosco-Schorlemmer u. A.

<sup>4)</sup> Fehling, Würtz, Beilstein u. A.

<sup>5)</sup> Arppe, Ann. Chem. Pharm. 95, 242. Schmidt, Ann. Chem. Pharm. 114, 108. Goldschmidt, Monatsh. f. Chem. 3, 136. Steiner, diese Berichte VII, 134. Brunner und Brandenburg, diese Berichte IX, 982 u. A.

<sup>6)</sup> Carius, Ann. Chem. Pharm. 142, 146.

flüssigkeit tauchte. Das Thermometer war im Anilindampfe controlirt, dessen Siedepunkt den Tabellen von Ramsay und Young<sup>1)</sup> entnommen war.

Chem. Laboratorium der königl. Akademie der Wissenschaft  
in St. Petersburg.

### 90. K. Elbs und G. Olberg: Ueber Di-*p*-xylylketon.

(Eingegangen am 20. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Aus *p*-Xylol und Phosgen erhält man in Gegenwart von Aluminiumchlorid unter Salzsäureabspaltung Di-*p*-xylylketon. Eine beträchtliche Menge *p*-Xylol entzieht sich der Umsetzung, weil das Kohlenoxychlorid weniger energisch reagirt als viele andere Säurechloride und zum Theil auch mit den Salzsäuredämpfen gasförmig entweicht. Die Ausbeute beträgt aus diesem Grunde nur etwa 40 pCt. der berechneten. Das nicht in Reaction gegangene *p*-Xylol gewinnt man fast vollständig wieder.

Im reinen Zustande stellt das Keton eine blassgelbe, dicke Flüssigkeit dar, welche bei 325—327° C. (uncorr.) siedet und bis jetzt auch in der Winterkälte nicht erstarrte; es ist löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Petroläther. (Ador und Rilliet<sup>2)</sup> haben schon früher ein Dixylylketon dargestellt, welches wahrscheinlich grösstentheils aus der Metaverbindung bestand, bei 340° C. siedete, bei —60° flüssig blieb und durch längeres Kochen in einen Kohlenwasserstoff C<sub>17</sub>H<sub>16</sub> überging, über dessen chemische Natur und Eigenschaften sie keine weitere Angaben machten.)

Die Elementaranalyse des Ketons ergab:

	Berechnet	Gefunden	
	für [C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> CO	I.	II.
C	85.7	84.9	85.5 pCt.
H	7.6	7.8	7.6 »

Durch Reduction mit Zinkstaub und alkoholischer Kalilauge gewinnt man aus dem Keton das Di-*p*-xylylcarbinol in sehr guter Ausbeute; in Wasser ist dieser Alkohol fast unlöslich, leicht löslich dagegen in heissem Weingeist, woraus er in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 132° C. krystallisirt. Bei der Verbrennung der Substanz fanden wir ihren Kohlenstoffgehalt etwas zu hoch, eine Beob-

<sup>1)</sup> Ramsay, Young, Chem. Soc. 1885, 640.

<sup>2)</sup> Ador und Rilliet, diese Berichte XI, 399.