

brieflich von meinem Collegen und früheren Studiengenossen Herrn Professor Dr. Hjelt in Helsingfors, dass er, wie aus seiner kurz darauf erfolgten vorläufigen Mittheilung<sup>1)</sup> sich ergab, bereits mit Erfolg den in Gleichung I. ausgedrückten Process zur Synthese der Diäthylbernsteinsäuren eingeschlagen hatte. Wir vereinigten uns daher, unsere unabhängig von einander angestellten Versuche zu ergänzen und waren erfreut über die sich vollständig deckenden Einzelbeobachtungen, welche den in den folgenden Abhandlungen mitgetheilten Resultaten eine bestätigende Sicherheit ertheilen, welche bei einem derartigen, bis jetzt wenig studirten Gebiet ausserordentlich wünschenswerth erscheinen muss.

Riga,  $\frac{21. \text{ Mai}}{2. \text{ Juni}}$  1888.

### 384. C. A. Bischoff und Edv. Hjelt: Ueber symmetrische Diäthylbernsteinsäuren. I.

[Aus den Laboratorien des baltischen Polytechnikums zu Riga und der Universität zu Helsingfors.]

(Eingegangen am 16. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

#### I. Darstellung des Aethylbutenyltricarbonsäureesters aus Aethylmalonsäureester (von Edv. Hjelt).

Durch Einwirkung von  $\alpha$ -Brombuttersäureäthylester, welcher nach der Methode von Zelinsky<sup>2)</sup> dargestellt worden war, auf Natriumäthylmalonsäureester wurde der Aethylbutenyltricarbonsäureester gewonnen. Derselbe destillirte der Hauptmenge nach zwischen 280—282° C. Zur Verseifung wurden jedoch die zwischen 275 und 285° übergegangenen Antheile benutzt. Erst nach langem Erwärmen konnte die vollständige Verseifung mittelst der dreifachen theoretisch berechneten Menge Kalihydrats in concentrirter wässriger Lösung, die mit wenig Alkohol versetzt war, erzielt werden. Die verseifte Masse gab nach dem Uebersättigen mit Salzsäure an Aether krystallinische Säuren ab, welche der Hauptmenge nach aus der erwarteten dreibasischen Aethylbutenyltricarbonsäure bestanden. Eine kleine Menge zweibasischer Säure war daneben entstanden. Dass

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 3078.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 2026.

letztere durch Umkrystallisiren aus Wasser nicht vollständig entfernt werden konnte, ergab sich aus dem Analysenresultat:

0.2114 g gaben 0.1346 g Wasser und 0.3886 g Kohlensäure.

Ber. für $C_9H_{14}O_6$	Gefunden
C 49.55	50.1 pCt.
H 6.42	7.07 »

Die in Wasser leicht lösliche Aethylbutenyltricarbonsäure schmilzt unter Kohlensäureentwicklung bei  $150^{\circ}C$ . Als eine grössere Menge der Säure so lange auf  $150 - 160^{\circ}$  im Schwefelsäurebad erwärmt wurde, als noch Kohlendioxyd entwich, war auch das Entweichen von Wasser zu bemerken. Durch Aufnehmen des Rückstandes mit kochendem Wasser wurde eine klare farblose Lösung erhalten, welche beim Erkalten kleine Krystallnadeln ausschied. Diese füllten die Flüssigkeit fast vollständig aus. Der Schmelzpunkt der Krystalle lag anfangs bei  $170^{\circ}$ , wurde aber durch Umkrystallisiren aus Wasser erhöht und bei  $189 - 190^{\circ}$  constant. Aus der Mutterlauge wurde eine Säure erhalten, welche bei  $127^{\circ}C$ . schmolz. Die Analysen der beiden Säuren ergaben die für die Formel der Diäthylbernsteinsäuren berechneten Werthe und sind früher <sup>1)</sup> bereits mitgetheilt worden.

## II. Darstellung des Aethylbutenyltricarbonsäureesters aus Butenyltricarbonsäureester (von C. A. Bischoff).

Als Ausgangsmaterial verwendete ich Natriummalonsäureester und  $\alpha$ -Brombuttersäureester. Letzteres wurde dargestellt nach einer Methode, welche ich unabhängig von den Mittheilungen der HHrn. Zelinsky <sup>2)</sup> (27. Juni 1887) und Volhard <sup>3)</sup> (14. October 1887) im December 1886 durch Hrn. Voit im Leipziger Universitätslaboratorium an der Propionsäure studiren liess. Die Anordnung der Apparate, sowie die Mengenverhältnisse entsprachen fast genau den Angaben Volhard's <sup>4)</sup>, so dass ich nur ergänzend hinzufügen will, was die weitere Verarbeitung des gebromten Säurebromides betrifft. Letzteres war bei Portionen von 300 g Buttersäure, 41 g Phosphor und 740 g

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 3079.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 2026.

<sup>3)</sup> Annal. d. Chemie 242, 62.

<sup>4)</sup> Die von Volhard (Ann. Chem. Pharm. 242, 161) gegebene Gleichung entspricht jedenfalls nicht der Umsetzung, da das Schicksal dreier Wasserstoffatome unaufgeklärt bleibt. Sie soll vermuthlich heissen:  $3R \cdot CH_2 \cdot COOH + P + 11Br = 3RCH \cdot Br \cdot COBr + PO_3H + 5HBr$ . Zelinsky verwendet auf 4 Säuremolekeln 13 Br. — Vergl. übrigens hierzu die erst nach Niederschrift dieser Mittheilung erschienene Publication Hell's, diese Berichte XXI, 1726.

Brom nach 7 Stunden fertig, wobei die Temperatur im Oelbad nicht über  $120^{\circ}$  gesteigert wurde. Darauf wurden 400 ccm absoluter Alkohol und 50 ccm concentrirte Schwefelsäure zugegeben. Letztere erhöht die Ausbeute wesentlich, namentlich wenn die Ausgangsmaterialien nicht so scharf getrocknet waren, wie Volhard dies verlangt. Nach zweistündigem Erwärmen im Wasserbade ist die Veresterung vollendet, soweit sie überhaupt getrieben werden kann. Es wurde dann Bromäthyl und Alkohol abdestillirt, das Oel mit Wasser wiederholt gewaschen und durch mehrfaches Filtriren durch trockene Filter geklärt. Letztere Methode hat sich bei diesem und allen später zu beschreibenden Estern viel besser bewährt, in Bezug auf Schnelligkeit des Verfahrens, sowie auf Reinheit und Ausbeute der Ester, als die Verwendung von Chlorcalcium oder Kaliumcarbonat. Die Ausbeute an  $\alpha$ -Brombuttersäureester, welcher zur Weiterverarbeitung genügend rein war, betrug 70 pCt. Die Menge der, nach wiederholter Destillation, erhaltenen Nebenfractionen ergibt sich aus folgender Zusammenstellung:

1.	76 — $100^{\circ}$ :	74.2 g	Barometerstand: 783 mm
2.	100 — $130^{\circ}$ :	75.7 g	
3.	130 — $165^{\circ}$ :	171.1 g	
4.	165 — $180^{\circ}$ :	1838.0 g	
5.	180 — $185^{\circ}$ :	17.6 g	
6.	185 — $190^{\circ}$ :	100.6 g	
7.	190 — $200^{\circ}$ :	84.2 g	

2361.4 g gegen 2660 g,

welche aus den angewandten Mengen der Theorie nach hätten entstehen sollen.

Bei der Einwirkung des  $\alpha$ -Bromnormalbuttersäureesters auf Natriummalonsäureester machte ich Beobachtungen, welche in manchen Punkten von den Angaben Polko's, welcher die gleiche Reaction mittlerweile <sup>1)</sup> veröffentlicht hat, abweichen.

Ich verfuhr in der früher von mir schon mehrfach beschriebenen Weise. Vorversuche hatten ergeben, dass die relativ gleiche Ausbeute erzielt wurde bei Verwendung von je 40, wie von 80 g Malonsäureester, ferner bei Anwendung des von mir dargestellten Brombuttersäureesters, wie eines nach der Volhard'schen Methode in der Fabrik des Hrn. Dr. L. Ehrlich in Connewitz-Leipzig gewonnenen Productes. Die Umsetzung von 80 g Malonsäureester, 11.5 g Natrium, 200 ccm Alkohol war nach einer Viertelstunde vollendet; auf Zusatz der 98 g

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 242, 113.

Brombuttersäureester zu der noch warmen Lösung trat lebhaftes Sieden ein, welches 5 Minuten anhielt; nach einer halben Stunde reagirte die Flüssigkeit vollkommen neutral; die Reaction war vollendet. Das Erwärmen auf dem Wasserbad während 1 bis 2 Stunden, welches Hr. Polko vorschlug, ist also nicht nothwendig. Ebenso wenig ist das lästige Ausschütteln der nach dem Abdestilliren des Alkohols zum Trennen des Oeles nothwendigen Waschwasser mit Aether erforderlich. Ich habe dadurch keine höhere Ausbeute erzielt, sondern auch ohnedies die von Polko angegebene erreicht, was aus folgender Zusammenstellung hervorgeht: Es destillirten

— 150° :	11.4 g	
150 — 180° :	60.5 g	
180 — 210° :	134.8 g	
210 — 240° :	25.0 g	
240 — 280° :	1492.0 g	= 77.6 pCt. (Polko 70 — 78 pCt.)
280 — 300° :	23.4 g	
	1747.1 g	gegen 1924 g,

welche hätte entstehen sollen.

Der reinste Ester siedete auch an der Luft unzersetzt, war farblos und hatte einen Geruch, wie ihn fast alle von mir früher dargestellten Ester dreibasischer Säuren aufwiesen. Der Siedepunkt lag unter einem Druck von 754.7 mm bei 276° C. Das specifische Gewicht betrug 1.049 bei 25.5° gegen Wasser von 15°. Die von mir gemachten Angaben halte ich aus dem Grunde denen Polko's gegenüber für die richtigeren, weil die Analyse ergab, dass mein Präparat als rein anzusehen war:

0.1660 g gaben 0.1191 g Wasser und 0.3448 g Kohlensäure.

	Berechnet für C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	Bischoff	Gefunden Polko		
C	56.9	56.6	53.50	53.8	53.78 pCt.
H	8.0	8.0	7.85	7.94	7.91 »

Zur Aethylierung des Butenyltricarbonsäureesters wurden 137 g des Esters zu einer Auflösung von 11.5 g Natrium in 200 ccm Alkohol, dessen Temperatur 75° C. betrug, zugesetzt. Beim Schütteln mit 80 g Jodäthyl sank die Temperatur auf 60° und stieg darauf beim Eintritt der Reaction wieder auf 65°. Von 8 Portionen waren 7 nach vierstündigem Erwärmen im Wasserbade vollständig neutral. Die Aufarbeitung der später vereinigten Reaktionsmassen geschah in der üblichen Weise. An rohem, aber vollkommen trockenem, etwas dunkel gefärbtem Ester waren statt der theoretisch geforderten 1283 g 1164 g gewonnen worden. Aus einem aliquoten Theil wurde durch genaues Fractioniren der möglichst reine Ester isolirt, welcher indess

weder an der Luft noch im Vacuum ganz unzersetzt destillirte. Die Ausbeute betrug a) aus 85 g Rohester:

100 — 200° :	3.4 g
200 — 240° :	2.1 g
240 — 260° :	6.8 g
260 — 283° :	65.4 g davon 12.6 g genau bei 280° (758 mm)
283 — 286° :	3.7 g
	81.4 g;

also 3.6 g gasförmige und rückständige Zersetzungsproducte.

b) im Ganzen:

100 — 200° :	32 g
200 — 230° :	23.6 g
230 — 250° :	54.4 g
250 — 284° :	1005.0 g oder 78.3 pCt. der theoret. Ausbeute.
Verlust	168 g
Theorie	1283 g.

Der Siedepunkt des zu den Analysen I. und II. dienenden Präparates war 186° bei 36 mm, des sub III. und IV. verwandten der oben angegebene 280° bei 758 mm.

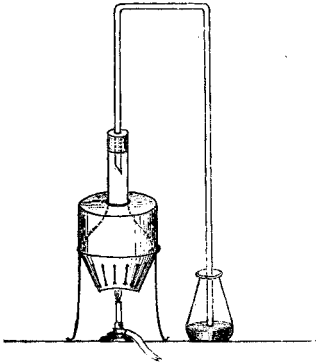
I.	0.1463 g	gaben	0.1124 g	Wasser	und	0.3145 g	Kohlensäure.
II.	0.1492 g	»	0.1148 g	»	»	0.3191 g	»
III.	0.2043 g	»	0.1595 g	»	»	0.4357 g	»
IV.	0.1999 g	»	0.1514 g	»	»	0.4262 g	»

	Ber. für C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O <sub>6</sub>	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	59.6	58.6	58.3	58.2 pCt.
H	8.6	8.5	8.5	8.7 8.4 »

Das spezifische Gewicht des Aethylbutenyltricarbonsäureesters betrug 1.024 bis 22.5° gegen Wasser von 15° C.

Die Verseifung dieses leicht zu Kohlensäureabspaltung geneigten Esters wurde anfangs durch wässrige Salzsäure verschiedener Concentration bewirkt, späterhin aber mit bedeutendem Zeitgewinn durch Schwefelsäure in einem alles Stossen der siedenden Flüssigkeiten verhindernden einfachen Heizapparate im Grossen ausgeführt. Die Flüssigkeiten befanden sich in Rundkolben von 500 ccm, welche durch einen Kautschukstopfen mit einem Loch verschlossen waren; durch das Loch ging ein Glasrohr von Bleistiftdicke, welches 80 cm gerade aufstieg, dann doppelt rechtswinklig gebogen, in ein Fläschchen führte, welches am Boden etwas Wasser enthielt. In letzteres destillirten der bei der Verseifung entstandene Alkohol, sowie, bei richtig innegehaltenem Kochen, höchstens Spuren unverseiften Esters. Die im Anfang trotz Platinschnitzel, Thonstücken, Capillarröhrchen beobachteten Siedeverzüge wurden dadurch vermieden, dass die Rund-

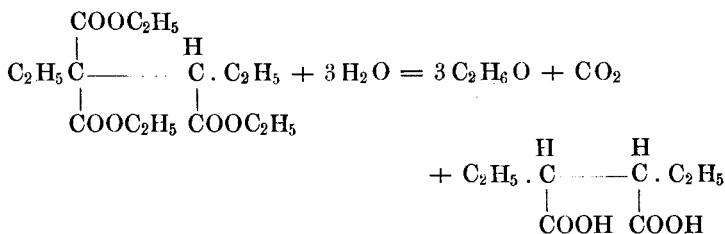
kolben in Babo'sche Trichter gestellt und bis zu einem Drittel des Halses mit Asbestpappe seitlich und von oben umkleidet wurden. Der durchlochte Deckel dieser Pappe liess nur den Kolbenhals herausragen, wie es folgende Zeichnung erläutert.



Die besten Verhältnisse waren die folgenden: 50 ccm Ester wurden kalt mit 50 ccm concentrirter Schwefelsäure gemischt, sodann 60 ccm Wasser zugesetzt. Nach zwölfstündigem Kochen war die Verseifung vollendet; eine Probe blieb beim Verdünnen mit Wasser vollkommen homogen. Eine sehr unbedeutende Graufärbung deutete auf eine spurweise Verkohlung. Letztere trat wirklich in grösserem Umfange ein bei Portionen von 50 ccm Ester, 50 ccm Schwefelsäure und 20—40 ccm

Wasser, dabei war allerdings die Verseifung auch schon in 9 Stunden erreicht. Beim Erkalten schieden alle Portionen ein dickes Haufwerk weisser Krystalle ab, welche sich leicht über Glaswolle absaugen liessen und später mittelst Umkrystallisiren aus Wasser weiter gereinigt wurden. Das Absaugen geschah erst nach Abkühlen auf 0°. Zur Gewinnung der in der Schwefelsäure gelöst gebliebenen Säureantheile wurde folgendes Verfahren eingeschlagen. Zunächst wurde mit Wasser mässig verdünnt und wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Als letzterer keine beträchtlichen Mengen mehr aufnahm, wurde die wässrige Lösung mit Natronlauge (1 Theil Natronlauge auf 3 Theile Wasser) versetzt, bis Tropäolinpapier keine violette Färbung von Mineralsäure mehr ergab, sodann eingedampft und das auskrystallisirte schwefelsaure Natrium gesammelt, gepresst, getrocknet und mit Aether, später mit Benzol heiss extrahirt. Dasselbe erwies sich zuletzt frei von jeder organischen Substanz. Die letzten höchst concentrirten Mutterlaugen wurden wieder mit Aether ausgeschüttelt. Sie enthielten zuletzt noch etwas Schwefelsäure, aber keine nennenswerthen Mengen organischer Säure mehr, wie durch die Destillation einer Probe erkannt werden konnte. Alles, bis auf die letzten Tropfen, wurde schliesslich durch Stehen über Schwefelsäure getrocknet, durch Lösen in absolutem Aether von Spuren anorganischer Salze befreit und einer systematischen fractionirten Krystallisation aus Wasser unterworfen, so dass von dem gewonnenen rohen Säuregemisch in der That kein Antheil verloren ging. Die Fractionen, welche nach mindestens dreimaligem Umkrystallisiren aus Wasser ihren Schmelzpunkt nicht mehr änderten, wurden dann noch durch Umkrystallisiren eines Theiles aus absolutem Aether auf Constanz des Schmelzpunktes

geprüft. Verhältnissmässig am leichtesten konnten, aus dem 400 g aschenfreier trockener Säuren betragenden Gemisch, die zwei oben schon genannten Diäthylbernsteinsäuren gewonnen werden, von denen das Verhältniss der schwer löslichen zur leicht löslichen ungefähr 1 zu 4 war. Die Analyse bestätigte die vermuthete Zusammensetzung, welche nach der Entstehung in folgender Constitutionsformel ihren Ausdruck findet:



I. 0.1774 g schwerlöslicher Säure (aus Aether) gaben vacuumtrocken 0.1291 g Wasser und 0.3580 g Kohlensäure.

II. 0.2081 g leichtlöslicher Säure (aus Wasser) gaben 0.1585 g Wasser und 0.4177 g Kohlensäure.

III. 0.1979 g gaben 0.1442 g Wasser und 0.3962 g Kohlensäure.

Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4$	Gefunden		
	I.	II.	III.
C 55.2	55.0	54.7	54.6 pCt.
H 8.1	8.1	8.5	8.1 »

Die Isomerie beider Säuren wurde weiter, um dem Einwand der Polymerie zu begegnen, durch die Bestimmung der Moleculargewichte aus der Gefrierpunktserniedrigung<sup>1)</sup> bestätigt:

I. Schwerlösliche Säure:

a) Verwendeter Eisessig: 12.93°; 12.93°; 12.93°.

1.0844 g Säure in 32.625 g Eisessig.

b) Beobachtet: 12.19°; 12.20°; 12.21°.

Erniedrigung im Mittel: 0.73° C.

$$\text{Moleculargewicht} = \frac{39 \cdot 1.0844 \cdot 100}{32.625 \cdot 0.73} = 177.6.$$

II. Leicht lösliche Säure:

a) Eisessig: 12.93°; 12.93°; 12.93°.

1.3943 g Säure in 29.9392 g Eisessig.

b) Beobachtet: 11.91°; 11.91°; 11.91°.

Erniedrigung im Mittel: 1.02° C.

$$\text{Moleculargewicht} = \frac{39 \cdot 1.3943 \cdot 100}{29.9392 \cdot 1.02} = 178.4.$$

<sup>1)</sup> Vgl. diese Berichte XXI, 701, 766, 861, 1063, 1068.

Berechnet		Gefunden	
für $C_8H_{14}O_4$	für $C_{16}H_{28}O_8$	schwerlösl.	leichtlösl.
174	348	177.6	178.4

Nach dem Verdunsten der Eisessiglösungen zeigten die Säuren die Schmelzpunkte:  $189^{\circ}$  resp.  $129^{\circ}$ , wie vor dem Lösen.

Wie aus den im folgenden beschriebenen Eigenschaften der Säuren hervorgeht, zeigen dieselben so weit gehende Analogien mit der Traubensäure (Paratartensäure) und der Antiweinsäure, dass ich vorschlage, dieselben, der Kürze wegen, auch dem entsprechend zu benennen, und so für die hochschmelzende, schwer lösliche die Bezeichnung: *Parasymmetrische Diäthylbernsteinsäure*, für die niedrig schmelzende, leicht lösliche den Namen *Anti-s-Diäthylbernsteinsäure*, anzunehmen.

Ein besonderes Interesse verdiente die Untersuchung des molecularen Leitungsvermögens der beiden Säuren, welche Hr. Assistent Walden im hiesigen physikalischen Laboratorium auf meine Bitte hin ausgeführt hat. Es ist mir eine angenehme Pflicht dem Genannten auch an dieser Stelle meinen Dank auszusprechen.

$v$  = Verdünnung in Litern, bezogen auf eine Grammolekel: etwa 174 g Säure sind in  $v$  Litern gelöst worden.

$\mu_1$ ,  $\mu_2$ : zwei unabhängig ermittelte moleculare Leitvermögen in Quicksilbereinheiten nebst ihrem Mittelwerth ( $\mu$ ).

$v$	1. Anti- <i>s</i> -diäthylbernsteinsäure (Schmp. $128^{\circ}$ )			2. Para- <i>s</i> -diäthylbernsteinsäure (Schmp. $192^{\circ}$ )		
	$\mu_1$	$\mu_2$	$\mu$	$\mu_1$	$\mu_2$	$\mu$
32	34.8	34.9	34.9	29.7	29.7	29.7
64	48.2	48.2	48.2	41.1	41.3	41.2
128	65.7	65.8	65.8	57.3	57.3	57.3
256	88.3	88.3	88.3	76.8	77.1	77.0
512	115.8	115.8	115.8	102.2	102.3	102.3
1024	146.0	146.3	146.2	132.4	133.1	132.8
2048	176.3	176.3	176.3	165.6	165.6	165.6

Danach verhalten sich die Säuren analog der Bernsteinsäure<sup>1)</sup>. Wie bei dieser hat das moleculare Leitvermögen bis in hohe Verdünnungen ganz den Verlauf, wie er einbasischen Säuren eigen ist:

die Ionen sind somit  $(C_2H_5)_2 \cdot C_2H_2 \begin{cases} COO \\ COOH \end{cases}$  und H. Die Säuren leiten fast doppelt so gut, wie Bernsteinsäure selbst. Die Unterschiede der beiden isomeren Säuren im Leitvermögen (z. B. bei  $v = 32 : 5.2$ ) sind geringer, als der zwischen den mit einander structurisomeren Aethyl- und Dimethylmalonsäure (bei 32 L.: 12.9) und zwischen den geometrischisomeren Säuren: Maleinsäure und Fumarsäure: (bei 32 L.: 107.2).

<sup>1)</sup> Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie II, 865 ff.



Die meinen Säuren isomere Korksäure leitet etwa zweieinhalbmal schlechter. Einen ähnlichen Einfluss auf die Erhöhung des Leitvermögens zeigt auch die Methylbernsteinsäure im Verhältniss zur Bernsteinsäure selbst:

v	Bersteinsäure	Brenzweinsäure	Para-	Anti-s-diäthylbernsteinsäure
64	22.1	32.2	41.2	48.2

Den Vergleich mit der Traubensäure und Antiweinsäure werde ich später mittheilen, wenn Hr. Walden die freundlichst übernommene Messung der letzteren Säure beendigt hat.

### 385. C. A. Bischoff und Edv. Hjelt: Ueber symmetrische Diäthylbernsteinsäuren. II.

(Eingegangen am 16. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

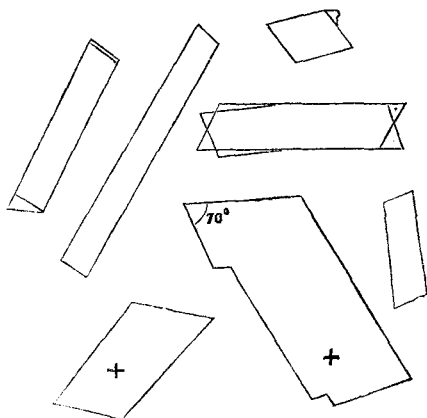
III. Eigenschaften der beiden symmetrischen Diäthylbernsteinsäuren und ihrer Derivate (von C. A. Bischoff und Edv. Hjelt).

#### 1. Para-s-diäthylbernsteinsäure:

##### a) Krystallform<sup>1)</sup>:

Hr. Prof. F. J. Wük in Helsingfors, welcher die Güte gehabt hat die Säure zu untersuchen, berichtet darüber folgendes: »Säure vom Schmelzpunkt 189°: schiefe (monokline) langgestreckte rhomboidisch - tafelförmige Krystalle mit einem Winkel von 69 bis 70° zwischen den Kantrichtungen; Auslöschungsrichtung normal resp. parallel mit der einen (kürzeren) deutlich spaltbaren Kantrichtung. Zwillingkrystalle mit der anderen (längeren) Kantrichtung als Zwillingsaxe.«

(80 Mal vergrössert)



<sup>1)</sup> In der vorläufigen Mittheilung infolge einer Verwechslung der Präparate nicht richtig angegeben.