

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.)

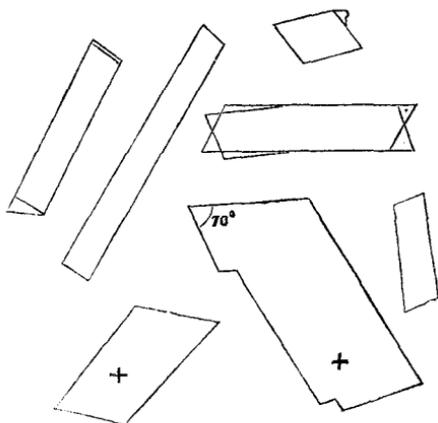
III. Eigenschaften der beiden symmetrischen Diäthylbernsteinsäuren und ihrer Derivate (von C. A. Bischoff und Edv. Hjelt).

#### 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.

## b) Löslichkeit:

100 Theile Wasser von 23° C. lösen 0.61 g Säure

100 » » » 95° C. » 6.7 g »

Leicht löslich ist die Säure in Aceton, Alkohol, Aether (auch in der Kälte) und in heissem, schwer löslich in kaltem Eisessig. Beim Verdunsten der Lösungen hinterbleiben baumähnlich verzweigte Nadeln. Chloroform löst selbst in der Hitze nur schwer. Daraus krystallisiren verfilzte Nadeln. Schwefelkohlenstoff und Benzol lösen kalt und heiss nur Spuren, während Ligroin überhaupt nicht löst.

## c) Schmelzpunkt:

In den vorläufigen Mittheilungen wurden angegeben von dem Einen<sup>1)</sup> von uns 189°, vom Andern<sup>2)</sup> 189—190°. Bei vielfach wiederholten Versuchen hat es sich ergeben, dass diese Zahlen für eine gewöhnliche Ausführung der Schmelzpunktsbestimmung richtig sind. Da die Säure indess in der Nähe ihres Schmelzpunktes sich ebenso zersetzt, wie dies bei der einen Dimethylbernsteinsäure mehrfach beobachtet wurde, so kommt es auch vor, dass bei langsamem Erhitzen das Herunterschmelzen schon bei 188°, bei rascherem Erhitzen dagegen erst bei 192° eintritt. Ferner wird der Schmelzpunkt sehr beeinflusst durch die verwendete Menge und durch die beim Anwärmen des Bades erzielte Anfangstemperatur, welche keinesfalls ober- resp. unterhalb 150—160° liegen darf. Nach, bezw. beim Schmelzen steigen Gasbläschen auf, welche von abgespaltenem Wasser herrühren. Die geschmolzene Säure erstarrt daher auch nur unvollkommen beim Erkalten.

## d) Salze:

Das Natriumsalz,  $C_8H_{12}O_4Na_2$ , durch Neutralisiren der Säure mit Natronlauge dargestellt, ist leicht löslich in Wasser und bleibt beim Abdampfen der Lösung als eine durchsichtige amorphe (schaumige) Masse zurück.

0.155 g gaben 0.104 g Natriumsulfat.

	Berechnet	Gefunden
Na	21.1	21.7 pCt.

Das Calciumsalz,  $C_8H_{12}O_4Ca + 2H_2O$ , ist ziemlich leicht löslich in Wasser und scheidet sich beim Erwärmen der Lösung nicht ab. Es wurde dargestellt durch Neutralisation der Säure mit Calciumcarbonat und Abdampfen der Lösung, wobei es sich in Form blättriger Krystalle abschied. Diese wurden aus Wasser umkrystallisirt und im Exsiccator getrocknet.

1. 0.2145 g verloren bei 110° 0.0315 g.

2. 0.1509 g verloren bei 110° 0.0216 g und gaben 0.0798 g Anhydrid.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 2989.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 3079.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
2 H <sub>2</sub> O	14.5	14.7	14.3 pCt.
Ca	16.1	—	15.55 »

Das Kupfersalz,  $C_8H_{12}O_4Cu + H_2O$ , wurde als dicker, amorpher, dunkel blaugrün gefärbter Niederschlag erhalten durch Fällung der neutralen Natriumsalzlösung mit Kupfersulfat.

0.1702 g (exsiccator trocken) verloren bei 110° 0.0138 g und gaben 0.0524 g Kupferoxyd.

	Berechnet	Gefunden
H <sub>2</sub> O	7.1	8.1 pCt.
Cu	24.9	24.6 »

Das Sibersalz fiel als schwerlösliches Pulver aus, beim Vermischen der Natriumsalzlösung mit Silbernitrat. Dasselbe zersetzt sich am Lichte.

Das Zinksalz,  $C_8H_{12}O_4Zn + 2H_2O$ , wurde erhalten durch Sättigen der warmen Säurelösung mit Zinkcarbonat. Das Salz war in kaltem Wasser löslicher, als in heissem und hinterblieb beim Verdampfen der Lösung als blättrig-krystallinische Masse.

- 0.2867 g lufttrocken verloren bei 100° 0.0344 g.
- 0.1274 g lufttrocken gaben 0.0352 g Zinkoxyd.
- 0.2412 g bei 100° getrocknet gaben 0.1169 g Wasser, 0.3572 g Kohlensäure und 0.0753 g ZnO.
- 0.1839 g bei 110° getrocknet gaben 0.0657 g ZnO.

Ber. für $C_8H_{12}O_4Zn + 2H_2O$		Gefunden	
		I.	II.
2 H <sub>2</sub> O	13.1	12.0	— pCt.
Zn	23.8	—	22.2 »

Ber. für $C_8H_{12}O_4Zn$		Gefunden	
		III.	IV.
C	40.5	40.4	— pCt.
H	5.1	5.4	— »
Zn	27.4	25.1	28.65 »

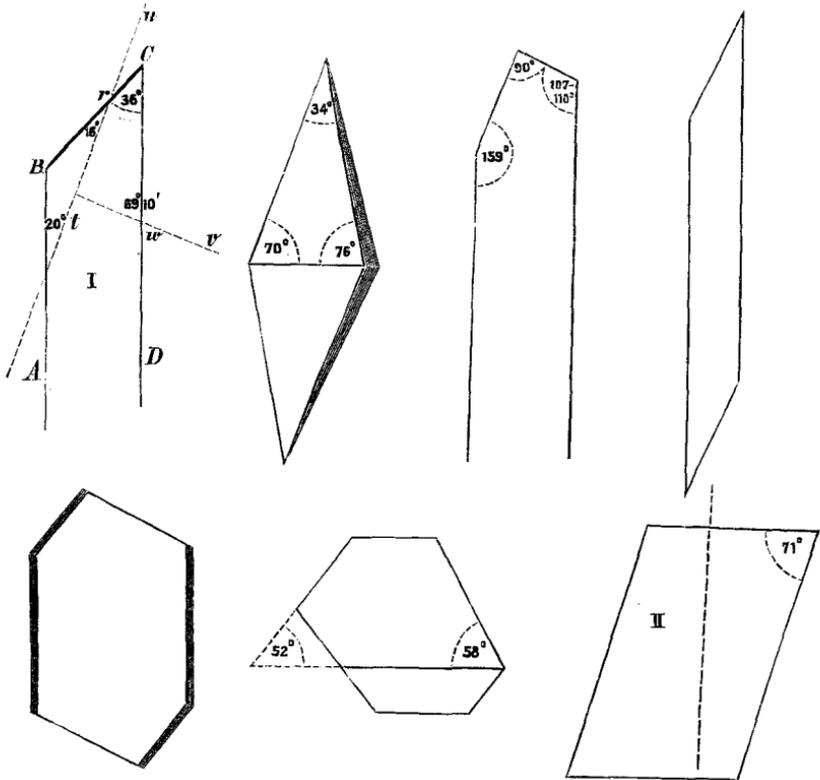
Die Lösung des neutralen Natriumsalzes wurde nicht gefällt durch Calcium-, Strontium-, Cadmium- und Quecksilberchlorid, durch Magnesium-, Zink-, Mangan-, Cobalt-, Nickel- und Kaliumaluminiumsulfat. Mercuronitrat lieferte einen im Ueberschuss des Fällungsmittels wieder löslichen Niederschlag, während bleibende Niederschläge erzeugt wurden: von Chlorbaryum sternförmige Aggregate; Bleiacetat farblose Blättchen, Eisenchlorid gelbe Flocken, Kupferacetat grünes Pulver.

Aus ihren Salzen frei gemacht, zeigte die Säure den unveränderten Schmelzpunkt.

## 2. Anti-s-diäthylbernsteinsäure:

## a) Krystallform:

Hr. Docent M. Gottfriedt in Riga hatte die Freundlichkeit, die Krystalle zu untersuchen. Ihm verdanken wir die folgenden Zeichnungen und Messungen:



»Die Krystalle sind anscheinend rhombisch. Fig. I  $\angle BCD$  ungefähr  $36^\circ$   $\angle tAB = 20^\circ$  (Auslöschungsrichtung)  $\angle trB = 16^\circ$ . Auslöschungsrichtung  $tr$ :  $\angle t\omega C = 69^\circ 10'$  statt  $70^\circ$ .« Krystalle von der Figur II mit der angedeuteten, fast senkrecht zur kürzeren Kantrichtung stehenden Auslöschungsrichtung haben eine unverkennbare Aehnlichkeit mit den oben bei der Parasäure beschriebenen Formen (hier  $71^\circ$  da  $69-70^\circ$ ) und sind vielleicht chemisch nicht mehr trennbare Spuren dieser Säure.

## b) Löslichkeit:

100 Theile Wasser von  $23^\circ C$ . lösten 2.4 Theile Säure. Die Löslichkeit in der Siedehitze, welche sehr gross war, wurde nicht bestimmt, da dieselbe bei nur wenig sinkender Temperatur so rasch

abnahm, dass selbst durch einen Heisswassertrichter wegen plötzlicher Erstarrung nicht filtrirt werden konnte. Ebenfalls sehr leicht löslich war die Säure in heissem und kaltem Eisessig, aus welchem sie in Form grösserer warzenförmiger Aggregate auskrystallisirte, ferner in Aceton, Aether und Alkohol, auch in der Kälte. Sie hinterblieb in kleineren Wäzchen. Daran reihte sich heisses und kaltes Chloroform, welches verfilzte kürzere Nadelchen hinterliess. Weniger leicht, als in diesen Lösungsmitteln und in heissem Wasser, aber immer noch leicht löslich, war die Säure in heissem Benzol, welches der grösste Unterschied gegenüber der Parasäure sein dürfte (s. o.). Schwer löslich, aber relativ etwas mehr als die Parasäure, war die Antisäure in Schwefelkohlenstoff und kaltem Benzol, unlöslich endlich in Ligroin.

c) Schmelzpunkt:

Die Säure schmilzt glatt bei  $129^{\circ}$  C. (corr.). War sie nicht weit über denselben erhitzt, so erstarrt sie rasch wieder und zeigt bei wiederholtem Schmelzen, dass keine Zersetzung eingetreten ist. Die merkwürdige Veränderung beim längeren Schmelzen ist unten beschrieben. Durch rasches Erhitzen kann sie in das bei  $245-246^{\circ}$  siedende Anhydrid übergeführt werden, welches als farbloses Oel unter Wasser untersinkt, beim Kochen mit Wasser sich wieder in die Säure verwandelt.

d) Salze:

Das Natriumsalz,  $C_8H_{12}O_4Na_2$ , wie zuvor dargestellt, wurde durch Abdampfen seiner Lösung als eine körnige weisse Masse erhalten.

0.1617 g gaben 0.1093 g Natriumsulfat.

	Berechnet	Gefunden
Na	21.1	21.9 pCt.

Das Calciumsalz,  $C_8H_{12}O_4Ca + H_2O$  schied sich beim Kochen seiner wässrigen Lösung, welche durch Neutralisiren der kalten Säurelösung mit Calciumcarbonat erhalten worden war, als pulverförmiger Niederschlag aus. Exsiccator trocken ergab das Salz:

0.1836 g bei  $110^{\circ}$  0.0146 g Wasser und 0.1099 g Calciumsulfat.

	Berechnet	Gefunden
H <sub>2</sub> O	7.8	7.95 pCt.
Ca	17.4	17.6 »

Das Kupfersalz,  $C_8H_{12}O_4Cu + H_2O$ , durch Fällen mit Kupfersulfat dargestellt, bildete ein helles blaugrünes Pulver.

0.240 g verloren bei  $110^{\circ}$  0.0168 g und gaben 0.0744 g Kupferoxyd.

	Berechnet	Gefunden
H <sub>2</sub> O	7.1	7.0 pCt.
Cu	24.9	24.7 »

Das Zinksalz,  $C_8H_{12}O_4Zn + 6H_2O$ , durch Erwärmen der Säurelösung mit Zinkcarbonat dargestellt, hinterblieb beim Eindampfen der filtrirten Lösung als blättrig krystallinische Masse. Dasselbe war in kaltem Wasser löslicher als in heissem.

1. 0.230 g lufttrocken verloren bei  $115^\circ$  0.0714 g.

2. 0.2455 g lufttrocken gaben 0.0572 g  $ZnO$ .

	Berechnet	Gefunden
6 $H_2O$	31.3	31.0 pCt.
Zn	18.8	18.7 »

Ausser den genannten Agentien erzeugten in der neutralen Natriumsalzlösung in der Kälte keine Niederschläge: Calcium-, Strontium- und Quecksilberchlorid; Zink-, Mangan-, Cobalt-Nickel-, Cadmium- und Kaliumaluminiumsulfat. Dagegen fällte, Mercuronitrat einen im Ueberschuss des Fällungsmittels wieder löslichen Niederschlag, während die folgenden Fällungen nicht löslich waren: mit Chlorbaryum (gering), mit Kupferacetat, Bleiacetat und Silbernitrat. Das Silbersalz zersetzte sich ebenso wie das der Parasäure am Licht.

Beide Säuren gaben mit Resorcin und Schwefelsäure erhitzt, wie alle Bernsteinsäuren, Fluoresceinfarbstoffe.

### 386. C. A. Bischoff: Ueber symmetrische Diäthylbernsteinsäuren. III.

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

#### IV. Ueberführung der beiden *s*-Diäthylbernsteinsäuren in einander.

Die Frage der Isomerie bei den Anhydriden wurde nicht weiter verfolgt, da beide Säuren sowohl beim Erhitzen auf  $230-240^\circ$ , als auch beim Behandeln mit Acetylchlorid ölige Anhydride geben, die bis jetzt auch bei  $-15^\circ$  noch nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnten. Während aber die Antidiäthylbernsteinsäure aus ihrem Anhydrid mit unveränderten Eigenschaften wiedergewonnen werden konnte, zeigte die Parasäure ein abweichendes, schon in den vorläufigen Mittheilungen erwähntes Verhalten.

4.5 g der Parasäure wurden im Oelbad erhitzt; die Temperatur des Bades betrug 2 Stunden  $196^\circ$  und wurde dann während weiterer zwei Stunden allmählich auf  $218^\circ$  gesteigert. Dabei destillirte Wasser