

18. C. Hell und W. Mayer: Ueber die Einwirkung von feinvertheiltem Silber auf Monobromisovaleriansäureäthylester.

(Eingegangen am 11. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei den analogen Versuchen, welche von den Einen von uns über die Einwirkung von feinvertheiltem Silber auf den Ester der Monobromisobuttersäure und -normalbuttersäure im Verein mit Wittekind ¹⁾, Waldbauer ²⁾ und Mühlhäuser ³⁾ angestellt wurden, hat sich die auffallende Thatsache ergeben, dass ausser der Zurückbildung einer überwiegenden Menge Buttersäure eine ungesättigte, um zwei Wasserstoffatome ärmere Säure nebst ihren Polymeren und zwei isomere Dicarbonsäuren erhalten werden, deren Entstehung damals nur unter Annahme weitgehender Atomverschiebungen zu erklären war. Die inzwischen durch Le Bel und van 't Hoff gegebene Lehre vom asymmetrischen Kohlenstoffatom, sowie die neueren Vorstellungen über die Gruppierung der Atome im Raum, welche wir Wislicenus ⁴⁾ verdanken, haben es möglich gemacht, für die aus der normalen Brombuttersäure entstehenden isomeren Verbindungen eine zureichende Erklärung zu geben; dagegen reichen diese Vorstellungen nicht aus, um die bei der Einwirkung des Silbers auf die Monobromisobuttersäure beobachteten Isomerieverhältnisse zu erklären.

Wir haben es daher für wichtig und interessant gehalten auch noch bei anderen gebromten Fettsäuren die Reaction zu studiren, um durch diese Verallgemeinerung möglicher Weise neue Anhaltspunkte für den Vorgang der Reaction selbst zu gewinnen.

Unsere Untersuchungen erstrecken sich vorläufig auf die gewöhnliche Isovaleriansäure, welche in genügender Reinheit vom Siedepunkte 173—174° im Handel zu haben ist.

Die Einwirkung des Broms auf die Valeriansäure wurde zum Theil mit, zum Theil ohne Mitwirkung von amorphem Phosphor ausgeführt. In letzterem Fall wurde die Mischung von Brom- und Valeriansäure in starkwandigen Röhren auf 120° erhitzt, wobei schon nach 4 bis 5 Stunden die Einwirkung vollendet ist. Der dickflüssige Röhreninhalt wurde mit absolutem Alkohol ausgespült und nach der gewöhnlichen Weise durch Einleiten von Salzsäuregas verestert, der Bromvaleriansäureester hierauf im Wasserdampfstrom überdestillirt und getrocknet.

Der Bromisovaleriansäureäthylester ist eine vollkommen farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von nicht unangenehmem Ge-

¹⁾ Diese Berichte VII, 319.

²⁾ Diese Berichte X, 2229.

³⁾ Diese Berichte VI, 28; XIII, 473, 479.

⁴⁾ Ueber die räumliche Anordnung der Atome in organischen Molekülen Leipzig 1887.

ruch, welche unter geringer Zersetzung zwischen 185—190° uncorr.¹⁾ bei 740 mm mittlerem Barometerstand siedete. Derselbe wurde in Portionen von 40 g mit einer gleichen Menge feinvertheilten Silbers zusammengebracht, welches letztere durch Reduction von Chlorsilber mit Eisenblechen, sowie nachheriges Auskochen mit verdünnter Salzsäure und Trocknen des ausgewaschenen Silberschlammes an der Luft und zuletzt bei 100° dargestellt worden war.

Durch Vorversuche hatte sich ergeben, dass bei Anwendung gleicher Mengen Bromvaleriansäureester und Silber die grösste Ausbeute an über 200° siedendem Product erhalten wird, und es wurde daher dieses Mischungsverhältniss bei der Einwirkung im Allgemeinen beibehalten. Die Einwirkung des Silbers findet, besonders im Sonnenlicht, schon bei gewöhnlicher Temperatur unter bedeutender Erwärmung (bis auf 70—80°) statt; sie wurde durch Erhitzen im Oelbade auf 150° beendet, wobei man dafür zu sorgen hat, dass durch öfteres Umschütteln und Umrühren mit dem Glasstab der sich zu Boden setzende schwere Silberschlamm in immer neue Berührung mit der reagirenden Flüssigkeit gebracht wird. Nach etwa 4 stündigem Erhitzen ist die Reaction beendet. Das Product derselben lässt sich nach dem Erkalten von dem fest am Boden haftenden Bromsilber als schmutzig grüne bis braune, fluorescirende, ölige Flüssigkeit abgiessen, der Rest wird durch Extraction mit Aether dem Bromsilber entzogen und nach dem Verdunsten des Aethers dem Hauptproduct hinzugefügt.

Durch sorgfältige, etwa 40 mal wiederholte fractionirte Destillation gelingt es das Reactionsgemisch in die folgenden Fractionen zu zerlegen.

Fraction 38—39°

nur in geringer Menge auftretend, besteht aus Aethylbromid, welches als ein in Wasser untersinkendes Oel durch seinen Geruch leicht als solches zu erkennen war.

Weitaus in grösster Menge tritt die Fraction 134—135° auf, welche wesentlich aus Valeriansäureäthylester bestand. Durch Verseifen eines Theils wurde Valeriansäure erhalten, welche durch ihren Geruch, sowie auch durch die Analyse eines Silbersalzes (51.47 Silber statt 51.65 Silber) als solche unzweifelhaft festgestellt werden konnte.

Fraction 140—150°

Zwischen 140—150° ging in geringer Menge ein Ester über, der beim Verseifen eine dickflüssige Säure von stehendem Geruch lieferte, welche erst zwischen 180—185° siedete, in Chloroform gelöst sich

¹⁾ Volhard giebt (Ann. Chem. Pharm. 242, S. 163) den Siedepunkt des α -Bromisovaleriansäureesters zu 186° an.

mit Brom unter ganz bedeutender Erwärmung verband, und somit aus einer ungesättigten Säure bestehen musste.

Eine Brombestimmung der gebromten Säure, die wegen ihrer geringen Menge nicht völlig rein erhalten werden konnte ergab 55.8 pCt., während sich für Dibromvaleriansäure, $C_5H_8Br_2O_2$, 61.54 pCt. Brom berechnen.

Fraction über 250°.

Ueber 250° ging gleichfalls ein Hauptproduct der Reaction über, welches durch fractionirte Destillation in dem mit einer Wasserstrahlpumpe zu erreichenden Vacuum in zwei Fractionen getrennt werden konnte, von denen die eine unter gewöhnlichem Druck zwischen 260—270°, die andere zwischen 280—300°, letztere nicht ohne partielle Zersetzung destillirt. Der flüchtigere Theil liefert beim Verseifen mit alkoholischem Kali neben unverseift gebliebenem Ester der Hauptsache nach zwei krystallisirte Säuren, von denen die eine mit Wasserdämpfen flüchtig war, die andere dagegen nicht. Der höher siedende Theil dagegen lieferte eine syrupförmige Säure, aus welcher durch Destillation mit Wasserdampf nur noch eine ganz geringe Menge von der flüchtigen, krystallisirbaren Säure und nach längerem Stehen gleichfalls eine nur unbedeutende Quantität von der krystallisirten, nicht flüchtigen Säure erhalten werden konnte.

Der selbst bei längerem Kochen mit alkoholischem Kali unverseift gebliebene Ester wurde mit starker Bromwasserstoffsäure bei etwa 120° im zugeschmolzenen Rohr erhitzt, wodurch unter Bildung von Bromäthyl ein Gemenge der beiden krystallisirbaren Säuren erhalten wurde, welche sich leicht durch Destillation mit Wasserdämpfen trennen liessen.

I. Die mit Wasserdämpfen flüchtige Säure.

Bei der Destillation mit Wasserdämpfen erhält man diese Säure zuerst als ein farbloses Oel, das selbst nach längerem Stehen mit Wasser und an der Luft nicht erstarren will. Durch Ueberführen in die Salze und Wiederabscheidung der Säure daraus erhält man sie jedoch leicht krystallisirt. Sie löst sich leicht in Aether, Alkohol und Chloroform, etwas weniger leicht in Benzol. In kaltem Wasser ist sie schwerlöslich, leichter in heissem und scheidet sich daraus beim Erkalten in dendritischen Krystallen ab. Sie schmilzt beim raschen Erhitzen im Haarröhrchen zwischen 167—168°, spaltet jedoch schon unterhalb dieser Temperatur zwischen 150 und 160°, im Probirröhrchen in grösserer Menge erhitzt, Wasser ab und geht dabei in ein öliges Anhydrid über. Es ist voraussichtlich eben diese leichte Anhydridbildung, welche die Flüchtigkeit der Säure mit den Wasserdämpfen bedingt. Das bei der Destillation mit Wasserdämpfen zuerst erhaltene ölige Product scheint aus dem Anhydrid der Säure zu bestehen.

Die Elementaranalyse der aus der wässrigen Lösung krystallisierten Säure gab folgende Zahlen.

- I. 0.355 g Substanz gaben 0.777 g Kohlensäure und 0.287 g Wasser.
 II. 0.355 g Substanz gaben 0.775 g Kohlensäure und 0.288 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C ₁₀	59.39	59.71	59.53 pCt.
H ₁₈	8.93	8.99	9.01 „
O ₄	31.68	—	— „

Von ihren Salzen haben wir die folgenden dargestellt.

Das Natriumsalz scheidet sich beim Verseifen des Esters der Säure als eine Krystallmasse aus, welche durch Absaugen und Auswaschen mit Alkohol gereinigt werden kann. Dasselbe ist leicht löslich in Wasser.

Das Baryumsalz, C₁₀H₁₆O₄ · Ba + 5H₂O, scheidet sich beim Eindampfen der mit Baryumcarbonat neutralisirten Säure in krystallinischen Häuten ab. Gewichtsverlust bei 120° 21.47 pCt. Die obige Formel verlangt 21.07 pCt. Wasser. Baryumgehalt: gefunden 40.62 pCt., berechnet für C₁₀H₁₆O₄Ba 40.65 pCt. Baryum.

100 Theile Wasser lösen bei 17° 7.7 Theile wasserfreies Salz.

Das Strontiumsalz, C₁₀H₁₆O₄Sr + 3H₂O, hat ein ähnliches Aussehen. Gewichtsverlust bei 120° 15.58 pCt. Berechnet für obige Formel 15.81 pCt. Wasser. Strontiumgehalt: gefunden 30.12 pCt., berechnet für C₁₀H₁₆O₄Sr = 30.43 pCt. Strontium.

100 Theile Wasser lösen bei 18° 15.3 Theile wasserfreies Salz.

Das Calciumsalz, C₁₀H₁₆O₄ + 4H₂O, ist in kaltem Wasser leichter löslich als in warmem. Gewichtsverlust bei 120° gefunden 23.36 pCt. Berechnet für 4 Moleküle Wasser 23.08 pCt. Wasser. Calciumgehalt: gefunden 16.59 pCt., berechnet für C₁₀H₁₆O₄Ca = 16.69 pCt. Calcium.

100 Theile Wasser lösen bei 21° 3.3 Theile wasserfreies Salz.

Magnesiumsalz, C₁₀H₁₆O₄Mg · 7H₂O. Gewichtsverlust bei 120° 36.03 pCt., berechnet für 7 Moleküle Wasser 36.00 pCt. Magnesiumgehalt: gefunden 10.62 pCt., berechnet für C₁₀H₁₆O₄Mg 10.71 pCt.

100 Theile Wasser von 20° lösen 10.6 Theile wasserfreies Salz.

Mangansalz, C₁₀H₁₆O₄Mn + 7H₂O, fleischfarben, undeutlich krystallinisch. Wird beim Trocknen bei 120° weiss und verliert 32.54 pCt. an Gewicht. Für 7 Moleküle Wasser berechnen sich 33.07 pCt. Mangangehalt: gefunden 21.40 pCt., berechnet für C₁₀H₁₆O₄Mn 21.54 pCt.

100 Theile Wasser von 21° lösen 4.71 Theile wasserfreies Salz.

Kobaltsalz, C₁₀H₁₆O₄Co + 7H₂O, lasurblaue undeutlich krystallinische Blättchen, beim Trocknen bei 120° unter Verlust von

32.73 pCt. (berechnet für 7 Moleküle Wasser 32.70 pCt.) amethystfarben werdend. Kobaltgehalt: gefunden 22.37 pCt., berechnet für $C_{10}H_{16}O_4Co$ 22.70 pCt. Kobalt.

100 Theile Wasser lösen bei 24° 8.34 Theile wasserfreies Salz.

Nickelsalz, $C_{10}H_{16}O_4Ni + 5H_2O$, hellgrüne undeutliche Krystallblättchen. Gewichtsverlust bei 120° 26.03 pCt., berechnet für 5 Moleküle Wasser 25.81 pCt. Nickelgehalt: gefunden 22.28 pCt., berechnet für $C_{10}H_{16}O_4Ni$ 22.7 pCt. Nickel.

100 Theile Wasser lösen bei 24° 8.32 Theile wasserfreies Salz.

Zinksalz, $C_{10}H_{16}O_4Zn$. Weisser Niederschlag ohne Krystallwasser. Zinkgehalt: gefunden 24.35 pCt., berechnet für $C_{10}H_{16}O_4Zn$ 24.53 pCt. Zink.

100 Theile Wasser von 24° lösen 0.066 Theile Salz.

Cadmiumsalz, $C_{10}H_{16}O_4Cd + 4H_2O$. Weisser krystallinischer Niederschlag. Gewichtsverlust bei 120° 19.00 pCt., berechnet für $4H_2O$ 19.01 pCt. Cadmiumgehalt: gefunden 35.71 pCt., berechnet für $C_{10}H_{16}O_4Cd$ 35.88 pCt. Cadmium.

100 Theile Wasser lösen bei 20° 0.84 Theile wasserfreies Salz.

Kupfersalz, $C_{10}H_{16}O_4Cu + H_2O$, smaragdgrüner krystallinischer Niederschlag. Wird beim Trocknen unter Verlust von 6.31 pCt. (berechnet für 1 H_2O 6.39 pCt.) gelbgrün. Kupfergehalt: gefunden 23.75 pCt., berechnet für $C_{10}H_{16}O_4Cu$ 23.95 pCt. Kupfer.

100 Theile Wasser von 24° lösen 0.099 Theile wasserfreies Salz.

Bleisalz, $C_{10}H_{16}O_4Pb$, weisser wasserfreier Niederschlag. Bleigehalt: gefunden 50.62 pCt., berechnet für $C_{10}H_{16}O_4Pb$ 50.84 pCt. Blei.

100 Theile Wasser von 19° lösen 0.058 Theile Salz.

Silbersalz, $C_{10}H_{16}O_4Ag_2$. Weisser Niederschlag. Silbergehalt: gefunden 51.86 pCt., berechnet 51.90 pCt. Silber.

100 Theile Wasser von 20° lösen 0.062 Theile Salz.

II. Die mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Säure.

Dieselbe scheidet sich beim Verdunsten des Rückstandes von der Destillation der flüchtigen Säure in harten, körnigen und durchscheinenden Krystallen ab, welche sich gleichfalls leicht in Alkohol und Chloroform lösen. In kaltem Wasser ist sie schwer löslich, leichter in heissem Wasser. Aus Benzol krystallisirt sie in schneeweissen, körnigen Krystallen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 199—200°. Beim Erhitzen bildet sie kein Anhydrid. Sie lässt sich im Schwefelsäurebad in einem Probierröhrchen bis gegen 210° erhitzen, ohne dass Wasserabspaltung oder Entwicklung von Kohlensäure zu bemerken wäre; die geschmolzene Säure beginnt bei dieser Temperatur zugleich in nadel förmigen Krystallen zu sublimiren. Die sublimirte Säure schmilzt bei 197° und besteht daher wohl aus unveränderter Säure.

Die Elementaranalyse der aus Wasser umkrystallisirten Säure ergab folgende Zahlen:

0.224 g Substanz gab 0.488 g Kohlensäure und 0.189 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C ₁₀	59.39	59.36 pCt.
H ₁₈	8.93	9.37 >
O ₄	31.68	— >

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat zeigte sich, dass in die mit Natriumcarbonat neutralisirte, wässrige Lösung der Säure, so viel bei der geringen Substanzmenge bestimmt werden konnte, ca. 8—9 Moleküle Sauerstoff nach längerem Kochen eintraten. Es hatte sich hierbei wahrscheinlich Essigsäure gebildet; eine Analyse des in Nadeln krystallisirten Silbersalzes war indessen bei der geringen Menge Material nicht möglich. Von ihren Salzen haben wir die folgenden dargestellt.

Das Baryumsalz, C₁₀H₁₆O₄Ba + 2H₂O, wurde ebenfalls durch Eindampfen der mit Baryumcarbonat neutralisirten Säure in krystallinischen Häuten abgetrennt. Gewichtsverlust bei 120° gefunden 9.64 pCt., berechnet für 2 Moleküle Wasser 9.69 pCt. Wasser. Baryumgehalt: gefunden 40.53 pCt., berechnet für C₁₀H₁₆O₄Ba 40.65 pCt. Baryum.

Das Strontiumsalz, C₁₀H₁₆O₄Sr + 4H₂O, wurde ebenso dargestellt. Der Gewichtsverlust bei 120° betrug 20.06 pCt., berechnet auf 4 Moleküle Krystallwasser 20.03 pCt. Wasser. Strontiumgehalt des wasserfreien Salzes: gefunden 30.26 pCt., berechnet für C₁₀H₁₆O₄Sr 30.43 pCt. Strontium.

Die Löslichkeitsbestimmung ergab:

100 Theile Wasser lösen bei 19° 16.6 Theile wasserfreies Salz.

Calciumsalz, C₁₀H₁₆O₄Ca + 2H₂O. Gewichtsverlust bei 120° 12.82 pCt., für 2 Moleküle Wasser berechnet sich 13.04 pCt. Calciumgehalt: 16.47 pCt., berechnet für C₁₀H₁₆O₄Ca 16.69 pCt. Calcium.

100 Theile Wasser lösen bei 14° 5.7 Theile wasserfreies Salz.

Magnesiumsalz, C₁₀H₁₆O₄Mg + 5H₂O, trocknet zu undeutlich krystallinischen Häuten ein. Gewichtsverlust bei 120° 29.01 pCt., berechnet für 5 Moleküle Wasser 28.66 pCt. Magnesiumgehalt: gefunden 10.59 pCt., berechnet für C₁₀H₁₆O₄Mg 10.71 pCt. Magnesium.

100 Theile Wasser lösen bei 15° 12.5 Theile Salz.

Mangansalz, C₁₀H₁₆O₄Mn + 3H₂O. Weisses, undeutlich krystallinisches Salz. Gewichtsverlust bei 120° 17.34 pCt., für 3 Moleküle Wasser berechnet sich 17.98 pCt. Beim Stehen über Schwefelsäure verliert das lufttrockene Salz 1 Molekül Wasser. Manganengehalt: gefunden 21.43 pCt. (als MnS bestimmt), berechnet für C₁₀H₁₆O₄Mn 21.54 pCt. Mangan.

100 Theile Wasser lösen bei 25° 5.9 Theile Salz.

Nickelsalz, $C_{10}H_{16}O_4Ni + 4H_2O$, hellgrün, krystallinisch. Gewichtsverlust bei 120° 21.71 pCt., für 4 Moleküle Wasser berechnet sich 21.77 pCt. Beim Stehen über Schwefelsäure verliert das lufttrockene Salz die Hälfte dieses Wassers. Nickelgehalt: gefunden 22.22 pCt. (elektrolytisch bestimmt), berechnet für $C_{10}H_{16}O_4Ni$ 22.70 pCt. Nickel.

100 Theile Wasser lösen bei 25° 4.7 Theile wasserfreies Salz.

Kobaltsalz, $C_{10}H_{16}O_4Co + 3H_2O$. Gewichtsverlust bei 120° 17.10 pCt., berechnet für 3 Moleküle Wasser 17.27 pCt. Beim Stehen über Schwefelsäure geht 1 Molekül Wasser fort. Kobaltgehalt: gefunden 22.54 pCt., berechnet für $C_{10}H_{16}O_4Co$ 22.70 pCt. Kobalt.

100 Theile Wasser lösen bei 23° 6.65 Theile wasserfreies Salz.

Zinksalz, $C_{10}H_{16}O_4Zn$, enthält kein Krystallwasser. Zinkgehalt: gefunden 24.32 pCt., berechnet für $C_{10}H_{16}O_4Zn$ 24.53 pCt. Zink.

100 Theile Wasser lösen bei 13° nur 0.195 Theile Salz.

Cadmiumsalz, $C_{10}H_{16}O_4Cd + 3H_2O$. Gewichtsverlust bei 120° 14.28 pCt., 3 Moleküle Wasser verlangen 14.74 pCt. Cadmiumgehalt: gefunden 35.69 pCt., berechnet für $C_{10}H_{16}O_4Cd$ 35.88 pCt. Cadmium.

100 Theile Wasser lösen bei 31° 2.292 Theile wasserfreies Salz.

Kupfersalz: $C_{10}H_{16}O_4Cu$. Blaugrüner wasserfreier Niederschlag. Kupfergehalt: gefunden 23.76 pCt., berechnet für $C_{10}H_{16}O_4Cu$ 23.95 pCt. Kupfer.

100 Theile Wasser lösen nur 0.024 Theile Salz.

Bleisalz, $C_{10}H_{16}O_4Pb$. Weisser Niederschlag ohne Krystallwasser. Bleigealt: gefunden 50.43 pCt., berechnet für $C_{10}H_{16}O_4Pb$ 50.84 pCt. Blei.

100 Theile Wasser lösen bei 13° 0.045 Theile Salz.

Silbersalz, $C_{10}H_{16}O_4Ag_2$. Weisser, ziemlich lichtbeständiger Niederschlag. Silbergehalt: gefunden 51.88 pCt., berechnet 51.90 pCt Silber.

100 Theile Wasser lösen bei 13° 0.046 Theile Salz.

III. Syrupförmige Säure.

Die syrupförmige Säure wird vorzugsweise aus den zwischen $280-300^\circ$ und darüber siedenden Antheilen der fractionirten Destillation des bei der Einwirkung von metallischem Silber auf Bromisovaleriansäureäther erhaltenen Estergemisches durch Verseifung mit Alkali erhalten. Nachdem durch anhaltende Destillation mit Wasserdampf noch eine kleine Menge flüchtiger Säure entfernt und durch längeres Stehenlassen auch noch etwas von der nicht flüchtigen Säure in körnigen Krystallen sich abgeschieden hatte, hinterblieb ein dicker Syrup, welcher sich bei wiederholter Behandlung mit siedendem Wasser theil-

weise löste, während ein braungefärbter, immer harzartiger werdender Rückstand hinterblieb. Aus der wässrigen Lösung schied sich dagegen ein nur gelblich gefärbter Syrup ab. Durch wiederholte Behandlung mit Wasser in der angedeuteten Weise wurde schliesslich ein in Wasser ziemlich leicht löslicher, kaum gefärbter, syrupförmiger Körper und ein in Wasser kaum lösliches, braun gefärbtes, weiches Harz erhalten, welche sich beide sehr leicht in Alkalien lösten. Zu ihrer weiteren Reinigung wurden sie in die Calciumsalze verwandelt, indem die ammoniakalische Lösung der beiden Säuren mit Chlorcalcium versetzt und auf dem Wasserbad eingedampft wurde. Hierbei wurde aus der schwach gefärbten, syrupförmigen Säure ein in perlmutterglänzenden feiblätterigen Kryställchen sich abscheidendes verhältnissmässig, besonders in kaltem Wasser leicht lösliches Calciumsalz erhalten, aus welchem durch verdünnte Säuren wieder die syrupförmige Säure abgeschieden wurde, welche auf keinerlei Weise zum Krystallisiren zu bringen war. Aus dem dunkelgefärbteren Harze wurde ein in erweichenden und zusammenballenden Krystallhäuten sich abscheidendes, schwer lösliches Calciumsalz gewonnen, das bei der Zersetzung wieder die dunkelgefärbte harzartige Verbindung gab.

Von der erstgenannten Säure, welche den Eindruck genügender Reinheit machte, wurde eine Analyse der freien Säure sowie ihres Silbersalzes ausgeführt.

- I. 0.369 g Substanz gaben 0.808 g Kohlensäure und 0.269 g Wasser.
 II. 0.401 g » » 0.877 g » » 0.300 g »
 III. 0.432 g Silbersalz hinterliessen beim Glühen 0.225 g Silber.
 IV. 0.334 g » » » » 0.174 g »

	in Procenten			
	I.	II.	III.	IV.
C	59.72	59.66	—	—
H	8.10	8.30	—	—
Ag	—	—	52.08	52.10

Diese Zahlen stimmen am besten mit der Formel $C_2H_8O_2$ bzw. $C_{10}H_{16}O_4$, welche für die freie Säure $C = 59.99$, $H = 8.02$, für das Silbersalz $Ag = 51.90$ verlangt, überein, passen dagegen weniger gut auf die Formel der wasserstoffreicheren Säure, $C_{10}H_{18}O_4$, so dass mit grosser Wahrscheinlichkeit angenommen werden darf, dass nicht eine weitere Modification der Diisopropylbernsteinsäure, sondern eine polymerisirte Dimethylacrylsäure vorliegt, in Uebereinstimmung mit früheren bei der analogen Einwirkung des Silbers auf den Bromisobuttersäureester gemachten Beobachtungen, bei welchen gleichfalls ein derartiges Polymerisationsproduct nachgewiesen werden konnte. Die beiden bei der Verseifung des hochsiedenden Theils beobachteten, durch ihre verschiedene Löslichkeit und Consistenz, sowie durch das verschiedene Aussehen ihrer Calciumsalze sich unterscheidenden Pro-

ducte stehen wahrscheinlich in einem solchen Verhältniss zu einander, dass die weniger zähflüssige und leichter lösliche Säure das zweifache, die dickflüssigere schwerer lösliche Säure dagegen das dreifache oder ein noch höheres Polymerisationsproduct der Dimethacrylsäure repräsentirt. Ein ungesättigtes Verhalten zeigt weder die eine noch die andere Säure, indem die Lösung in Chloroform kein Brom mehr aufnimmt. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat werden rasch ca. 15 Moleküle Sauerstoff aufgenommen. Als Oxydationsproducte konnten ausser Kohlensäure, eine erhebliche Menge Valeriansäure und Essigsäure, sowohl durch ihren Geruch als durch Ueberführung in die Silbersalze nachgewiesen werden. Daneben entsteht noch eine geringe Menge einer festen mit Wasserdämpfen flüchtigen Säure, die nach ihrem Schmelzpunkt mit der Diisopropylbernsteinsäure identisch war, und deren Auftreten sich wahrscheinlich dadurch erklärt, dass die syrupförmige Säure trotz der Behandlung mit Wasserdampf immer noch eine kleine Menge dieser von dem Oxydationsmittel schwerer angreifbaren Säure enthält.

Aus den mitgetheilten Versuchen geht hervor, dass die Einwirkung des fein vertheilten Silbers auf den Monobromvaleriansäureester in einer ganz analogen Weise erfolgt, wie auf den Brombuttersäureester. Neben einer reichlichen Zurückbildung des reinen Valeriansäureesters findet sich eine verhältnissmässig kleine Menge des ungesättigten Dimethacrylsäureesters vor, wohl nur deshalb, weil die Hauptmenge desselben sich polymerisirt und in schwer oder nicht flüchtige Producte von doppeltem und mehrfachem Moleculargewicht übergeht. Zusammen genommen dürften diese Produkte nahezu der Menge der zurückgebildeten Valeriansäure entsprechen. Ein weiterer Theil des Bromvaleriansäureesters wird in den Ester zweier isomeren Dicarbonsäuren von der Zusammensetzung der Sebacinsäure übergeführt, welche nach ihrer Verseifung durch ihre verschiedene Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen getrennt werden können.

Was die Constitution der beiden letzteren anbelangt, so ist es auf Grund der van't Hoff'schen Lehre von der Asymmetrie des Kohlenstoffatoms und der neuestens von Wislicenus gegebenen Erweiterung dieser Theorie, nicht mehr schwer eine Erklärung für das Auftreten von zwei isomeren symmetrischen Diisopropylbernsteinsäuren zu geben. Wie die symmetrische Dimethylbernsteinsäure nach den Beobachtungen von Weidel und Brix¹⁾, Otto und Beckurts²⁾, Otto und Rössing³⁾, Bischoff und Rach⁴⁾ und ebenso die Diäthylbernstein-

¹⁾ Monatsh. Chemie 3, 611.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 838.

³⁾ Diese Berichte XX, 2736.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 234, 54.

säure¹⁾ in zwei isomeren Modificationen zu existiren vermag, so muss eine derartige Isomerie auch bei der durch Einwirkung von Silber auf Bromisovaleriansäure entstehenden Diisopropylbernsteinsäure vorgeschrieben werden.

Gegen diese Anschauungen erheben sich jedoch noch einige nicht unwichtige Bedenken, die wir hier nicht unerwähnt lassen dürfen.

Erstens besteht die Einwirkung des metallischen Silbers auf die halogenirten Fettsäureester nicht in einer einfachen Herausnahme des Halogenatoms und Verkettung der freiwerdenden Kohlenstoffaffinitäten, sondern der Vorgang bei der Reaction ist ein viel complicirterer, wie schon die Zurückbildung der Fettsäure und die Bildung ungesättigter Säuren und ihrer Polymerisationsproducte erkennen lässt. Es ist daher nicht ausgeschlossen, dass bei der obigen Reaction Atomverschiebungen eintreten, wodurch ganz anders constituirte Producte auftreten, als der Voraussetzung entspricht.

Zweitens ist ein Haupteinwand gegen die auf die van't Hoff-Wislicenus'sche Hypothese sich stützende Erklärung dieser räthselhaften Isomerieverhältnisse der, dass nach den Beobachtungen, die der eine von uns in Gemeinschaft mit A. Waldbauer schon vor mehr als einem Jahrzehnt gemacht, und auf der Naturforscherversammlung in München mitgetheilt hatte, bei der Einwirkung des Silbers auf den ganz reinen Bromisobuttersäureester ebenfalls zwei isomere Dicarbonsäuren entstehen, obgleich in diesem Falle eine Asymmetrie der Kohlenstoffatome nicht vorhanden ist.

Rechnet man noch drittens dazu die Verschiedenheit bezüglich der Anhydridbildung, welche die beiden Isomeren so charakteristisch unterscheidet, und welche nicht in dem Maasse vorhanden sein könnte, wenn, wie die Wislicenus'sche Theorie annimmt, die durch einfache Bindung vereinigten Kohlenstoffatome um die gemeinschaftliche Axe drehbar wären; so lässt sich in der That schwer begreifen, warum in dem einen Falle das Anhydrid mit der grössten Leichtigkeit beim Erhitzen entsteht, während es im andern Falle durch blosses Erhitzen auf die gleiche Temperatur gar nicht erhalten werden kann. Man sollte vielmehr erwarten, dass durch geeignete Drehung der Kohlenstoffatome im Molekül in beiden Fällen die damit verbundenen Carboxyl-Gruppen in diejenige gegenseitige Lage zu einander kämen, bei welcher die Wasserabspaltung stattfinden kann.

Diese beiden letzteren Thatsachen, die Existenz zweier isomerer Tetramethylbernsteinsäuren, und das so verschiedene Verhalten der iso-

¹⁾ Bischoff, diese Berichte XX, 2988; XXI, 2102.

R. Otto, Ann. Chem. Pharm. 239, 282.

Hjelt, diese Berichte XX, 3078.

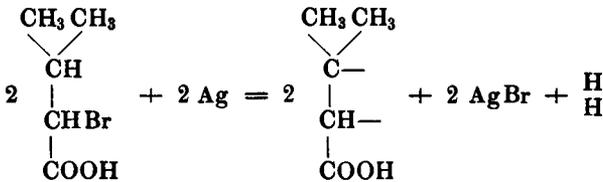
Bischoff und Hjelt, diese Berichte XXI, 2097.

meren symmetrischen Dialkylbernsteinsäuren bei der Anhydridbildung durch Erhitzen, zwingen daher zu der schon von Victor Meyer¹⁾ ausgesprochenen Annahme, dass eine freie Rotation gestattende Verkettung einfach gebundener Kohlenstoffatome nicht immer vorhanden zu sein braucht, sondern dass auch eine Art einfacher Bindung vorkommt, bei welcher die freie Beweglichkeit der mit einander verbundenen Atome um eine gemeinschaftliche Axe aufgehoben ist.

Bei dem grossen Interesse, welches diese neue Theorie beansprucht, schien es jedoch vor allen Dingen geboten, auch noch andere Möglichkeiten ins Auge zu fassen, welche eine Erklärung für die bei der Silbereinwirkung auf bromirte Fettsäuren beobachteten Isomerien bieten konnten.

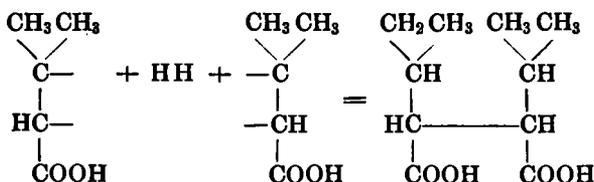
Berücksichtigt man, dass bei der Einwirkung des Silbers auf Monobromvaleriansäureester Dimethylacrylsäureester und Polymere neben verhältnissmässig wenig Diisopropylbernsteinsäureester entstehen, dass ferner das Auftreten von Bromäthyl deutlich nachgewiesen werden kann, so ist auch die Annahme gestattet, dass die Einwirkung des Silbers auf den gebromten Fettsäureester nicht in einer blossen Herausnahme der Bromatome und Verbindung der freiwerdenden Reste besteht, sondern es ist wahrscheinlicher, dass die Reaction ähnlich wie bei der Einwirkung anderer Metalle z. B. Zink oder Kupfer auf organische Halogenverbindungen derartig verläuft, dass zunächst Bromwasserstoff abgespalten wird. Dieser kann zu einem Theil verseifend auf den Ester einwirken, und dadurch die kleine Menge Bromäthyl erzeugen; zum grösseren Theil wird er aber durch das Silber zersetzt, wodurch Wasserstoff frei wird, welcher entweder die durch die Abspaltung von Bromwasserstoff entstandene ungesättigte Säure, bezw. die noch unangegriffen gebliebene, gebromte Fettsäure zu Valeriansäure reducirt, oder indem nur 1 Wasserstoffatom hinzutritt, in einer der Entstehung der Pinakone analogen Weise die Bildung einer zweibasischen Säure veranlasst, wie dies durch folgende Gleichungen veranschaulicht werden soll.

1. Phase der Einwirkung.

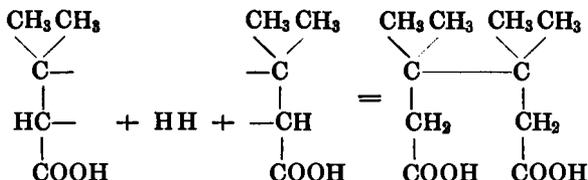


¹⁾ Diese Berichte XXI, 784 u. 3510.

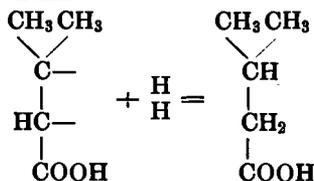
2. Phase der Einwirkung.



oder



Das Auftreten der Valeriansäure erklärt sich dadurch, dass die beiden Wasserstoffatome an 1 Molekül der ungesättigten Säure treten entsprechend dem Schema:



Ist dies der Fall, so ist natürlich für das 2. Molekül der in der 1. Phase durch die Bromwasserstoffabspaltung ungesättigt gewordenen Säure kein Wasserstoff zur Verbindung mehr vorhanden, und es muss daher dieses Molekül durch doppelte Bindung in Dimethacrylsäure bzw. in ein Polymeres derselben übergehen, welche zusammen ungefähr in derselben Menge auftreten werden, wie die zurückgebildete Valeriansäure.

Hat diese Annahme von der Wirkungsweise des Silbers auf die gebromten Fettsäureäther ihre Berechtigung, so lässt sich, wie die beiden oben angegebenen Gleichungen der 2. Phase der Einwirkung zeigen, das Auftreten von zwei isomeren Dicarbonsäuren auch erklären, ohne zu räumlich verschiedenen, im übrigen aber identisch constituirten Molekülen seine Zuflucht nehmen zu müssen.

Die eine durch ihre leichte Anhydridbildung ausgezeichnete Dicarbonsäure wäre die symmetrische Dialkylbernsteinsäure, die andere, welche diese leichte Anhydridbildung nicht zeigt, wäre dagegen gar kein Bernsteinsäurederivat, sondern eine alkylirte Adipinsäure, in dem vorliegenden Fall eine Tetramethyladipinsäure.

In wie weit die hier mitgetheilten Anschauungen berechtigt sind oder nicht, wird sich am besten zeigen, wenn die bei der Einwirkung

des Silbers auf die α -Brompropionsäure entstehenden Producte nochmals einer näheren Untersuchung unterworfen werden, denn in diesem Falle würden, wenn die Einwirkung des Silbers in der durch obige Gleichungen ausgedrückten Weise von Statten geht, die beiden isomeren Dicarbonsäuren aus der symmetrischen Dimethylbernsteinsäure und der wohlbekanntem und genügend charakterisirten, normalen Adipinsäure bestehen.

Ich habe daher Herrn Rothberg veranlasst, die schon öfters ausgeführte, aber noch nie in dieser Hinsicht genauer verfolgte Einwirkung des feinvertheilten Silbers auf den Monobrompropionsäureester nochmals genau zu untersuchen.

Stuttgart, December 1888.

Organ. Laborat. der technischen Hochschule.

14. Carl Hell und M. Rothberg: Ueber die Einwirkung des feinvertheilten Silbers auf α -Brompropionsäureester.

(Eingegangen am 11. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In der vorstehenden Mittheilung über die Einwirkung des Silbers auf Bromvaleriansäureester, wurde die Ansicht ausgesprochen, dass der Vorgang bei dieser Reaction nicht in einer einfachen Wegnahme des Broms, sondern im wesentlichen in einer Bromwasserstoffabspaltung bestehe, und dass auf diese Weise eine ungezwungene Erklärung der bei dieser Reaction auftretenden Producte: Bromäthyl, des Esters der regenerirten Fettsäure, des Esters der um zwei Wasserstoffatome ärmeren ungesättigten Säure bezw. deren Polymerisationsproducten und endlich des Esters zweier Dicarbonsäuren, welche nach heutiger Auffassung als die beiden Modificationen der zwei geometrisch isomeren symmetrischen Dialkylbernsteinsäuren zu betrachten sind, gegeben werde.

Da aber diese Annahme auch die Möglichkeit in sich schliesst, dass die beiden isomeren Dicarbonsäuren nicht nur alkylirte Bernsteinsäuren, sondern auch alkylirte Adipinsäuren sein können, so haben wir es für nöthig gehalten, die schon mehrmals ausgeführte Einwirkung des feinvertheilten Silbers auf den α -Brompropionsäureester nochmals zu wiederholen und die bei dieser Reaction entstandenen Producte aufs genaueste zu studiren, weil hier am ehesten eine Entscheidung über die Isomerie der entstandenen Dicarbonsäuren zu treffen war.