

80. C. A. Bischoff und E. Voit: Ueber die beiden symmetrischen Dimethylbernsteinsäuren.

(Eingegangen am 13. Februar.)

Die vor einiger Zeit angekündigte Untersuchung der beiden symmetrischen Dimethylbernsteinsäuren ¹⁾ ist bis auf die Spaltung in optisch active Derivate beendet. Da indess letztere längere Zeit in Anspruch zu nehmen scheint und von anderer Seite ebenfalls das Studium der disubstituirten Bernsteinsäuren betrieben wird, geben wir im Nachfolgenden einen kurzen Auszug aus der später ausführlich zu veröffentlichenden Arbeit, deren experimentellen Theil der Eine von uns (E. Voit) im Leipziger Universitätslaboratorium geliefert hat.

Die folgenden Derivate der zweiten symmetrischen Dimethylbernsteinsäure, die Antisäure ²⁾ zu benennen wäre, wurden im analysereinen Zustand gewonnen.

1. Antidimethylbernsteinsäure, F.-P. 120°, durch Verseifung des Dimethyläthylenlithytricarbonsäureesters. Die Trennung von der gleichzeitig entstandenen Parasäure wurde durch Umkrystallisiren aus Wasser bewirkt. Die Löslichkeit der Antisäure beträgt bei 14° C.: 1:33.3 Theilen (Para: 1:97).

Die Säure stellt concentrisch angeordnete Prismen von lebhaftem Glasglanz dar, welche eine vollkommene Spaltbarkeit senkrecht auf ihre Längsrichtung zeigen.

2. Antidimethylbernsteinsäureäthylester, Sdp. 221—222°, aus der Säure durch Behandlung mit Alkohol und Salzsäuregas erhalten. Farbloses Oel. Spec. Gewicht 1.0315 bei 15° gegen Wasser von gleicher Temperatur; zerfällt bei hoher Temperatur in Aether und Anhydrid.

3. Antidimethylbernsteinsaures Calcium, ein in kaltem Wasser unlösliches krystallinisches Pulver. Enthält 2 Moleküle Krystallwasser.

4. Antidimethylbernsteinsaures Silber, wasserfreier, am Licht unbeständiger Niederschlag.

5. Antidimethylbernsteinsäureanhydrid, F.-P. 87°, durch Erhitzen der Säure auf 200°. Mit Wasser liefert dasselbe ausschliesslich Antisäure.

6. Antidimethylbernsteinsäureimid, F.-P. 106°, durch Behandeln der Säure mit Ammoniak, geht bei 300° als wasserklares Oel

¹⁾ Diese Berichte XX, 2988.

²⁾ Diese Berichte XXI, 2096.

über, das bald erstarrt und mit Kalilauge ausschliesslich die Antisäure regeneriert.

7. Antidimethylbernsteinsäureanil, F.-P. 146°, aus der Säure mit Anilin dargestellt, aus heissem Alkohol in feinen Nadelchen auskrystallisierend.

8. Antidimethylbernsteinsäureedianilid, F.-P. 222°. Kleine schneeweisse Nadeln (aus Alkohol). Dargestellt durch Einwirkung von Anilin auf das zwischen 186 und 197° überdestillierende Chlorid der Säure.

Alkoholisches Kali liefert mit diesem Anilide ausschliesslich Antisäure.

9. Antidimethylbernsteinsäure mit Brom bei 130° behandelt liefert direct unter Entweichen von Wasser und Bromwasserstoff reine Pyrocinchonsäure (F.-P. 95°).

10. Antidimethylbernsteinsäureanhydrid, (F.-P. 87°), in Chloroformlösung mit Brom auf 90° erhitzt liefert ebenfalls direct Pyrocinchonsäure.

Die Deutung dieser Vorgänge im Sinne der räumlichen Construction werden wir später besprechen.

Um festzustellen, wie weit in den Derivaten der beiden Säuren die Isomerie verfolgt werden kann, wurden folgende Abkömmlinge der Parasäure und diese selbst einer erneuten Untersuchung unterzogen.

11. Paradimethylbernsteinsäureanhydrid. a) Durch Erhitzen auf 180—196° liefert die Säure ein Anhydrid vom Schmelzpunkt 87°, welches dem der Antisäure sehr ähnlich sich verhält, dennoch aber aus 2 Körpern bestehen muss, deren Trennung nicht gelungen ist. Dieses Anhydrid liefert nämlich — je nach der Dauer des Erhitzens bei seiner Darstellung — wechselnde Mengen von Para- und Antisäure.

Je 8 g Parasäure wurden auf die angegebene Temperatur erhitzt und die aus dem Anhydrid entstandenen Säuren getrennt; wir gewannen:

nach einer Stunde	6.6 g Para-	und	1.2 g Antisäure,
› vier Stunden	5.4 g	›	› 2.5 g
› acht	› 1.0 g	›	› 7.0 g

b) Durch Behandeln mit Acetylchlorid liefert die Parasäure ein Anhydrid vom Schmelzpunkt 38°, aus welchem die ursprüngliche Säure wieder dargestellt werden kann.

12. Paradimethylbernsteinsäureimid. a) Durch Erhitzen der Säure mit Ammoniak entsteht ein zwischen 70 und 102° schmelzen-

des Gemenge, aus welchem geringe Mengen Para-, hauptsächlich aber Antisäure gewonnen wurden.

b) Aus dem Aethylester der Parasäure wurde durch Behandeln mit Ammoniak das Imid, F.-P. 78° C., gewonnen, welches aus Benzol in strahligen Krystallen sich ausschied. Mit Kali liefert dasselbe ausschliesslich parasäures Salz.

13. Paradimethylbernsteinsäureanil konnte nicht isolirt werden. Die bei 126° schmelzende Substanz, welche den Analysen zufolge das betreffende Anil sein konnte, liess sich durch alkoholisches Kali zerlegen und lieferte weiter nur ungefähr die Hälfte Parasäure, war somit ein Gemisch mit dem Anil der Antisäure in Folge einer partiellen Umlagerung.

14. Paradimethylbernsteinsäuredianilid, F.-P. 235°. Wie sub 8. dargestellt, ist in Bezug auf Aussehen und Löslichkeit dem Anilid der Antisäure sehr ähnlich, liefert aber bei 120° mit alkoholischem Kali nur parasäures Salz.

15. Paradimethylbernsteinsäure und Brom gaben, analog wie sub 9. behandelt, stets direct Pyrocinchonsäure. Eine isomere ungesättigte Säure wurde weder aus der Parasäure noch deren Anhydrid, noch durch die Einwirkung von Chlor auf den Dimethyläthyltricarbonsäureester erhalten. Das aus letzterem entstandene chlorhaltige Oel lieferte bei der Verseifung: Dimethyläthyltricarbonsäure, Pyrocinchonsäure, Para- und Antidimethylbernsteinsäure.

Die Zusammenstellung dieser Resultate mit denen, zu welchen die HHrn. Otto, Hell und Zelinsky bei Anwendung anderer Methoden gekommen waren, die jedoch, wie ein Vergleich ergibt, fast in allen Punkten Uebereinstimmung aufweisen, werden wir später bei der Discussion der Theorie dieser Verbindungen bringen, dann soll auch die von uns bewirkte Rückverwandlung der Anti- in die Parasäure besprochen werden.

Riga und Leipzig. Februar 1889.
