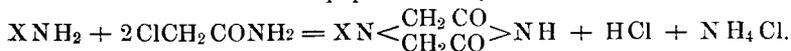
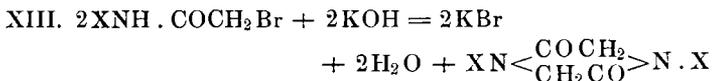


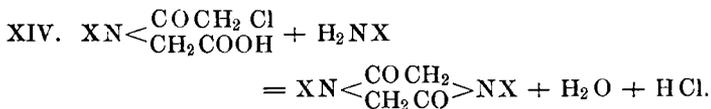
XII. Durch die Einwirkung von Chloracetamid auf primäre Basen entstehen α - δ -Diacipiperazine (Bischoff):



Der Vollständigkeit wegen schliesse ich hier noch die von Widman und Abenius aufgefundenen Reactionen an:



und



Die beschriebenen Reactionen scheinen nicht unbegrenzt für alle Homologen zu gelten. Die hierbei sich ergebenden Grenzen werden durch das Studium einer grösseren Anzahl der sich ergebenden Combinationen zu erkennen sein, worüber später berichtet werden soll.

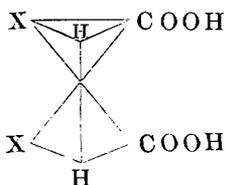
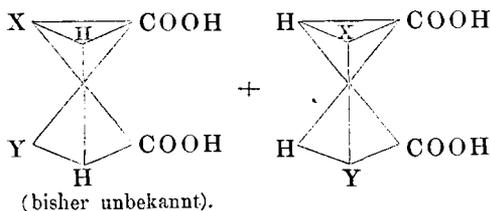
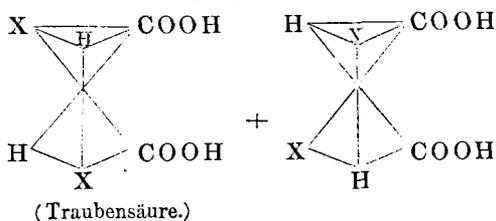
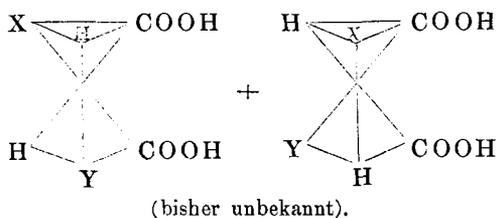
345. C. A. Bischoff und P. Walden: Ueber bisubstituirte Bernsteinsäuren. I.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.]
(Eingegangen am 3. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Erforschung der eigenartigen Isomeriefälle, welche man bei den zweifach substituirten Bernsteinsäuren beobachtet hat, veranlasste uns die Weinsäuren einer erneuten Untersuchung zu unterziehen, über welche im Folgenden kurz berichtet werden soll. Die Benennung der nach Analogie der Weinsäuren zu erwartenden Isomeren wollen wir schon jetzt vornehmen, um kürzere Ausdrücke für die Discussion der verschiedenen Formeln zu haben. Nachdem sich die Ausdrücke »Rechts« und »Links« für die optisch activen Isomeren mit Recht fest eingebürgert haben, wird die Bezeichnung »Anti«, welche früher für die Linkswensäure gebraucht wurde, überflüssig und wir adoptiren dieselbe, wie dies auch der Eine von uns schon seither¹⁾ des öfteren gethan hat, für jene Configuration, in welcher nach der van't Hoff'schen Anschauung im einen System die entgegen-(»anti«)-gesetzte Reihenfolge der Bindung im räumlichen Sinne anzunehmen ist. Für

¹⁾ Diese Berichte XXI, 2096 ff.; XXII, 389.

die Weinsäure ist danach die Bezeichnung *Anti* synonym mit der der sogenannten *Meso*weinsäure. Das Präfix »*Meso*« dagegen möchten wir denjenigen Substanzen zuerkennen, welche bei gleichfalls entgegengesetzter Reihenfolge der Bindungen nicht durch intramolekulare Compensation optisch inactiv sind, sondern durch Combination je zweier Molekeln, in ähnlicher Weise wie die »*Para*«-Derivate (der Paraweinsäure entsprechend), welche letztere jedoch gleiche Reihenfolge in den beiden Systemen derselben Molekel aufzuweisen haben. Danach hätten wir folgende Fälle:

1. *Anti*.(seither bei der Weinsäure »*Meso*«).2. *Meso*.3. *Para*.4. *Para*.

Für die im Folgenden aufgeführten Derivate bedeutet $X = OH$, CH_3 , C_2H_5 ; $Y = CH_2C_6H_5$ und CH_3 , wenn $X = C_2H_5$ ist. Es handelt sich also um die symmetrischen Dioxy-, Dimethyl-, Diäthyl-, und Aethylbenzylbernsteinsäuren.

Bekanntlich war das Auffinden der früher nicht erwarteten Isomeren durch gewisse Unregelmässigkeiten der Schmelzpunkte und der Löslichkeitsverhältnisse angebahnt worden. Da man mit Recht auf die Reinheit eines Präparates vom Verhalten des Körpers beim Schmelzen Schlüsse zu machen geneigt ist, so musste bei der theilweise höchst schwierigen Trennung der Isomeren die Constanz des Schmelzpunktes der einzelnen Fractionen eine wichtige Rolle spielen. Es war nun sehr auffallend, wie weit die Angaben über die Schmelzpunkte der vier Weinsäuren in der Literatur auseinandergehen. Obwohl es nahe lag, dass wegen der beim Schmelzen eintretenden Zersetzung keine scharfen Temperaturintervalle würden beobachtet werden können, haben wir uns doch überzeugt, dass viele der Angaben früherer Forscher auf Unreinheit der Präparate zurückzuführen sind. Wir stellen dieselben hier nach der Originalliteratur zusammen, welche von den Lehrbüchern in sehr verschiedener Weise berücksichtigt wird.

Rechtsweinsäure schmilzt bei

- 120° Erdmann, Ann. Pharm. 21, 10;
 etwa 135° Schiff, Ann. Pharm. 125, 133;
 130—140° Liebig, Handbuch der organ. Chem. S. 901;
 150° Weniselos, Ann. Pharm. 15, 133;
 160—170° Fremy, Ann. Pharm. 78, 304;
 gegen 170° Gmelin, Handbuch 5, 380;
 zwischen 170—180° Laurent und Gerhardt, Ann. Pharm.
 70, 349;
 ungefähr 200° Fremy, Ann. Pharm. 29, 144.

Die Lehrbücher von Beilstein, Fittig, Laubenheimer, Richter, Roscoe-Schorlemmer, Wurtz nahmen auf: Schmelzpunkt »135°«;

diejenigen von Gmelin, Kolbe-Meyer, Wislicenus »bei 170°«;

endlich Gorup-Besanez und Wurtz (Dictionaire de chimie): »bei 170—180°«.

Unsere Beobachtungen ergaben folgendes Bild:

Anfangstemperatur des Bades 155°. Mit der Lupe beobachtet.

	Ia	Ib	IIa	IIa	III
Spurenweises Erweichen	163	165	163	165	167
Beginn des Schmelzens	167	169	167	168	168
Vereinigung zu einem Tröpfchen .	168	170	169	170	170
Klar: d. h. keine Krystalle mehr .	170	170.5	170	170.5	170
Zersetzung: d. h. Gasblasen . . .	168	270	169	170	170

Präparat I war lufttrockene reinste Säure des Handels, II gereinigt durch Umkrystallisiren aus Wasser, durch Titrirung und Polarisiren geprüft und zu den im folgenden beschriebenen Versuchen benutzt; vor der Schmelzpunktsbestimmung bei 110° getrocknet.

No. III endlich war Linksweinsäure, von Schuchhard bezogen, aus Wasser umkrystallisirt, bei 110° getrocknet und wie II auf Reinheit geprüft. Angaben anderer Autoren über den Schmelzpunkt der Linksweinsäure konnten wir nicht auffinden. Es ist damit bestätigt, was schon Pasteur anführt, dass sich die Linkssäure der Rechtssäure gleich verhält.

Traubensäure-Paraweinsäure.

Beilstein: »völlig übereinstimmend mit der Weinsäure«. Schmelzpunkt 135° .

Kolbe-Meyer: »verträgt eine Temperatur von 200° , ohne zu schmelzen und Zersetzung zu erleiden; wenig höher erhitzt, bei etwa 202° , schmilzt die Traubensäure«.

Fittig: »wasserfrei bei $198-201^{\circ}$ «.

Fremy¹⁾: »über 200° «.

Wurtz²⁾: »bildet erst Anhydride und zersetzt sich oberhalb 200° «.

Gorup-Besanez: »(entwässert) bei 204° «.

Reiset und Millon³⁾: »bläht sich bei $185-190^{\circ}$ auf und zeigt erst bei $195-200^{\circ}$ reichliche Entwicklung eines Gases«.

Roseoe-Schorlemmer: »bei 202° «.

Wir beobachteten Folgendes:

	Anfangstemperatur des Bades		
	180° ;	75° .	
	Ia	Ib	II
Spurenweises Erweichen	200°	200°	203°
Beginn des Schmelzens	205°	206°	204°
Tropfenbildung	205°	206°	—
Klar von Krystallen	206°	206.5°	203°
Zersetzung (verflüchtigt sich unter Schäumen)	206°	206.5°	203°

Präparat I war von Schuchard bezogen, aus Wasser mehrfach krystallisirt, titirt, polarisirt und bei 110° getrocknet, also frei von Krystallwasser. Präparat II war ebenso gereinigt aber lufttrocken, also mit Krystallwasser, verwendet.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 29, 161.

²⁾ Dict. di chimie III, 227.

³⁾ N. Ann. Chim. Phys. 8, 285.

Antiweinsäure (seither »Meso«).

Tanatar ¹⁾: »bei 110° zu einer halbflüssigen Masse schmelzend«.

Przybytek ²⁾: »nach dem Verlust des Krystallwassers bei 139° schmelzend«.

Dessaigues ³⁾: »bei 140°«.

Die Säure wurde nach der Methode von Jungfleisch ⁴⁾ dargestellt und erwies sich in allem übereinstimmend mit derjenigen Säure, welche gewonnen wurde, als das von Hrn. Prof. Jungfleisch in freundlichster Weise zur Verfügung gestellte »Meso« weinsaure Kali verarbeitet wurde.

Das Präparat war zuletzt aus Wasser umkrystallisirt worden. Die krystallwasserhaltige, lufttrockene Säure zeigt ein ganz anderes Verhalten als die Parasäure, indem sie schon bei 70° erweicht, dabei theilweise schmilzt, bei 85° zwar im Röhrchen herunterfließt, aber noch Kryställchen enthält und schliesslich erst bei 180° vollkommen klar wird.

Dagegen lassen sich von der bei 110° getrockneten wasserfreien Säure, wenn sie direct aus dem Exsiccator in das auf 130° vorgewärmte Bad gebracht wird, folgende genauere Angaben machen:

	a	b
Spurenweises Erweichen . . .	135°	136°
Beginn des Schmelzens . . .	140°	139°
Tröpfchenbildung	143°	142.5°
Klar von Krystallen	143°	142.5°
Zersetzung (Gasbläschen) . . .	143°	143°

Charakteristisch ist, dass die beim Schmelzen auftretenden Gasbläschen nicht emporsteigen, sondern in der zähen Flüssigkeit mikroskopisch fein vertheilt sind, so dass die geschmolzene Masse dem unbewaffneten Auge den Eindruck eines porcellanartigen Körpers macht.

Ferner wurde die Löslichkeit des sauren Kalisalzes der Antiweinsäure bestimmt, welches in grossen Krystallen erhalten werden kann. Wir geben folgende Zusammenstellung, da die Angaben der Handbücher auch hierüber manches ungenaue enthalten.

¹⁾ Diese Berichte XIII, 1384; Kekulé und Anschütz, loc. cit. XIV, 714.

²⁾ Diese Berichte XVII, 1413.

³⁾ Ann. Chem. Pharm., 2. Supl., S. 245.

⁴⁾ Compt. rend. 75, 439 und 1769.

Die Säuren lösen sich bei 15°, je ein Theil in

Rechts- ¹⁾ ,	Links- ¹⁾ ,	Para- ²⁾ ,	Anti- ³⁾
0.76	0.76	5.85	0.8 Theilen Wasser.

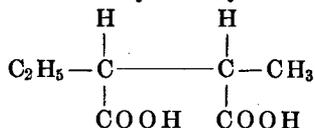
die sauren Kalisalze bei 19°, je ein Theil in

ca. 187 ³⁾	187 ³⁾	180 ⁴⁾	8 Theilen Wasser.
-----------------------	-------------------	-------------------	-------------------

Aus dem Mitgetheilten geht hervor, dass man in der That im Stande ist, die vier Weinsäuren soweit zu reinigen, dass nicht allein die qualitativen Kriterien, d. h. das Verhalten zu Reagentien, und das quantitative Kriterium der Ergebnisse der Titration und Polarisation, sondern auch eine Constanz des Schmelzpunktes bzw. Zersetzungspunktes erreicht werden kann.

Neu dargestellt wurden durch die bekannten Malonsäureester-methoden die Aethylmethyl und die Aethylbenzylbernsteinsäure. Erstere hat Hr. Jastrzembsky, letztere Hr. Boetz näher untersucht. Bis jetzt ist es indess nicht gelungen, die von der Theorie geforderten zwei Isomeren zu isoliren, sondern es haben sich die einzelnen Fractionen nach Schmelzpunkt und Löslichkeitsverhältnissen als ziemlich einheitlich herausgestellt. Auch das Leitvermögen deutet bei der Benzyläthylbernsteinsäure daraufhin, dass trotz der kleinen Abweichungen in den Schmelzpunkten kaum ein Gemisch von Isomeren vorlag. Die verschiedenen Rückstände, welche bei der Darstellung dieser Säuren erhalten wurden, und in welchen vermuthlich die fehlenden Isomeren enthalten sind, wird Hr. Mintz demnächst aufarbeiten und darüber an einem andern Ort berichten.

Symmetrische Aethylmethylbernsteinsäure:



Durch Einführung von Methyl in den Butenyltricarbonsäure-ester entstand der unter geringer Zersetzung bei 270° siedende Methylbutenyltricarbonsäureester, dessen specifisches Gewicht bei 15° C. gegen Wasser gleicher Temperatur 1.0603 beträgt. Zur Verseifung wurden die im Vacuum zwischen 172 und 190° über-gegangenen Antheile verwendet. Die Verseifung vollzog sich unter Kohlensäureentwicklung in analoger Weise durch Schwefelsäure, wie dies früher⁵⁾ von den Diäthylverbindungen beschrieben worden war.

1) Leidie, Fresenius' Zeitschr. f. analyt. Chem. 22. 269.

2) Dessaignes, Ann. Chem. Pharm., 2. Supl., 245.

3) Alluard, Jahresberichte für 1864, 94.

4) Fresenius, Ann. Chem. Pharm. 41, 1.

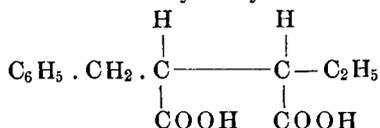
5) Diese Berichte XXI, 2094.

Die bis jetzt isolirte Aethylmethylbernsteinsäure zeigte nach mehrfachem Umkrystallisiren aus verschiedenen Lösungsmitteln den constanten Schmelzpunkt 168.5° C.

Die Reinheit der blendend weissen Krystalle wurde durch die Analyse bestätigt:

	Berechnet	Gefunden	
C	52.5	52.6	52.0 pCt.
H	7.5	7.8	7.5 »

Symmetrische Benzyläthylbernsteinsäure:



Der Benzylbutenyltricarbonsäureester wurde als farbloses Oel vom specifischen Gewicht 1.0925 bei 19° gegen Wasser gleicher Temperatur erhalten. Derselbe siedete ohne wesentliche Zersetzung unter einem Druck von 45 mm bei 248° C.

	Berechnet	Gefunden	
C	65.9	66.1	66.1 pCt.
H	7.7	7.4	7.5 »

Die Verseifung des Esters gelang nicht mit Schwefelsäure, wohl aber durch Kochen mit alkoholischer Kalilösung am Rückflusskühler. Hierbei trat gleichzeitig die Abspaltung einer Carboxylgruppe ein. Durch die an anderer Stelle mitzutheilende Anwendung verschiedener Lösungsmittel wurden Fractionen erhalten, welche vollständig weisse Krystalle darstellten, und deren reinste nach häufigem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt $153\text{--}155^{\circ}$ zeigte. Die Analyse bestätigte die Reinheit der Säure.

	Berechnet	Gefunden	
C	66.1	65.8	66.1 pCt.
H	6.8	6.6	6.7 »

Schliesslich wollen wir noch erwähnen, dass die in der folgenden Mittheilung genannte Monoäthylbernsteinsäure direct in reichlicher Ausbeute und in sehr kurzer Zeit durch Verseifung des Butenyltricarbonsäureesters selbst mit Schwefelsäure dargestellt wurde.