

346. C. A. Bischoff und P. Walden: Ueber bisubstituirte
Bernsteinsäuren. II.

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

In den folgenden Tabellen haben wir die Resultate zusammengestellt, welche sich bei der Messung des Leitvermögens der substituirtten Bernsteinsäuren ergeben haben. Die Werthe M sind Mittel aus gut übereinstimmenden Einzelbeobachtungen. Die in der Colonne 100 m enthaltenen Zahlen sind ermittelt nach der Formel¹⁾ $m = \frac{M v}{M_{\infty}}$, die Werthe endlich für 100 k nach der Gleichung¹⁾ $k = \frac{m^2}{(1-m)v}$ berechnet. Ueber die Darstellung der in Tab. 1, 2, 3, 4, 5, 6 I, 7, 8 und 11 aufgeführten Säuren enthält die vorhergehende Abhandlung das wissenswerthe. Das sub 6 II gemessene saure antiweinsäure Kalium war das Jungfleisch'sche Originalpräparat. Die sub 9 und 10 verzeichneten Säuren waren von Hrn. Dr. Voit in Leipzig dargestellt. Die erste Tabelle enthält ausserdem zum Vergleich die unterdessen von W. Ostwald neuerdings wiederholten Messungen der Weinsäure. Wie weit der Einfluss des als Lösungsmittel dienenden destillirten Wassers geht, auf welchen W. Ostwald wiederholt²⁾ hingewiesen hat, kann aus einem Vergleich unserer Beobachtungen an den drei auch von Ostwald in Leipzig gemessenen Weinsäuren³⁾ ersehen werden. Bei gut leitenden Säuren machen sich erst bei $v = 1024$ grössere Differenzen bemerkbar. Hier vorgenommene neue Messungen an besonders gereinigter Bernsteinsäure und Brenzweinsäure ergaben Werthe, welche den von W. Ostwald in Leipzig bestimmten Werthen näher standen, als den von ihm früher hier ermittelten Zahlen.

Tab. 1. Rechts-Weinsäure.

| | I. | II. | I. | II. (Ostw.) | I. | II. (Ostw.) |
|------|-------|-----------------------------|-------|-------------|----------------------|-------------|
| v | μ | μ (Ostw.) ²⁾ | 100 m | 100 m | 100 k | 100 k |
| 8 | 30.10 | — | 8.43 | — | 0.097 | — |
| 16 | 41.72 | 41.55 | 11.69 | 11.67 | 0.097 | 0.096 |
| 32 | 57.85 | 57.60 | 16.20 | 16.20 | 0.098 | 0.098 |
| 64 | 79.07 | 78.76 | 22.15 | 22.12 | 0.0985 | 0.098 |
| 128 | 106.6 | 106.2 | 29.86 | 29.85 | 0.099 | 0.099 |
| 256 | 140.6 | 141.5 | 39.38 | 39.80 | 0.100 | 0.103 |
| 512 | 183.6 | 184.5 | 51.4 | 51.8 | 0.106 | 0.109 |
| 1024 | 232.0 | 236.0 | 65.0 | 66.3 | 0.118 | 0.127 |
| | | $\mu_{\infty} = 357$ | | | $\mu_{\infty} = 356$ | |
| | | $\frac{I}{I}$ | | | $\frac{II}{II}$ | |
| | | K = 0.097 | | | K = 0.097 | |

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. II, 277.

²⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. III, 286.

³⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. III, 372.

Tab. 2. Links-Weinsäure.

| ν | μ | 100 m | 100 k |
|-------|-------|-------|-------|
| 8 | — | — | — |
| 16 | 41.55 | 11.64 | 0.096 |
| 32 | 57.89 | 16.22 | 0.098 |
| 64 | 79.15 | 22.17 | 0.099 |
| 128 | 106.6 | 29.86 | 0.099 |
| 256 | 140.6 | 39.38 | 0.100 |
| 512 | 182.2 | 51.04 | 0.104 |
| 1024 | 232.0 | 65.0 | 0.118 |

Tab. 3. Para-Weinsäure.

| μ | 100 m | 100 k |
|-------|-------|-------|
| 29.97 | 8.40 | 0.097 |
| 41.70 | 11.68 | 0.097 |
| 57.85 | 16.20 | 0.098 |
| 79.00 | 22.13 | 0.098 |
| 106.6 | 29.86 | 0.099 |
| 140.6 | 39.38 | 0.100 |
| 183.4 | 51.37 | 0.106 |
| 231.9 | 65.0 | 0.118 |

$$\mu_{\infty} = 357$$

$$K = 0.097$$

Tab. 4. Anti-Weinsäure¹⁾.

| ν | μ | 100 m | 100 k |
|-------|-------|-------|-------|
| 16 | 33.33 | 9.34 | 0.060 |
| 32 | 46.04 | 12.90 | 0.060 |
| 64 | 63.88 | 17.89 | 0.061 |
| 128 | 86.28 | 24.17 | 0.060 |
| 256 | 114.8 | 32.16 | 0.060 |
| 512 | 150.2 | 42.00 | 0.060 |
| 1024 | 190.4 | 53.33 | 0.060 |

$$\mu_{\infty} = 357$$

$$K = 0.060$$

Tab. 5. Saures Kalisalz
der

| | R-Weins. | Links-Weins. | Para-Weins. |
|------|----------|--------------|-------------|
| 32 | 95.0 | 95.2 | 95.2 |
| 64 | 102.6 | 102.6 | 102.4 |
| 128 | 110.1 | 110.4 | 110.0 |
| 256 | 120.5 | 120.8 | 120.5 |
| 512 | 135.5 | 136.0 | 135.6 |
| 1024 | 155.6 | 155.4 | 155.0 |

Tab. 6. Saures anti-
weinsaures Kali

| | I. | II. (Jungfl.) |
|------|-------|---------------|
| 32 | 89.3 | 89.2 |
| 64 | 95.6 | 95.3 |
| 128 | 101.0 | 100.7 |
| 256 | 107.6 | 107.5 |
| 512 | 116.3 | 116.2 |
| 1024 | 128.3 | 128.1 |

Tab. 7. Monoäthylbernstein-
säure (Schmp. 98⁰)

| ν | μ | 100 m | 100 k |
|-------|-------|-------|--------|
| 32 | 17.80 | 5.04 | 0.0084 |
| 64 | 24.83 | 7.03 | 0.0083 |
| 128 | 34.33 | 9.73 | 0.0082 |
| 256 | 46.84 | 13.3 | 0.0079 |
| 512 | 63.73 | 18.1 | 0.0078 |
| 1024 | 84.40 | 23.9 | 0.0073 |

$$\mu_{\infty} = 353$$

$$K = 0.0083$$

Tab. 8. Aethylmethylbern-
steinsäure (Schmp. 168.5⁰)

| μ | 100 m | 100 k |
|-------|-------|--------|
| 27.40 | 7.78 | 0.0205 |
| 38.24 | 10.86 | 0.0207 |
| 52.90 | 15.03 | 0.0207 |
| 71.88 | 20.42 | 0.0205 |
| 96.82 | 27.51 | 0.0204 |
| 126.4 | 35.91 | 0.0197 |

$$\mu_{\infty} = 352$$

$$K = 0.0206$$

¹⁾ Bezüglich der Benennung vergl. die vorhergehende Abhandlung.

| Tab. 9. Anti-Dimethylbernsteinsäure (Schmp. 120°) | | | | Tab. 10. Para-Dimethylbernsteinsäure (Schmp. 194°) | | |
|---|-------|-------|----------------------|--|-------|--------|
| <i>v</i> | μ | 100 m | 100 k | μ | 100 m | 100 k |
| 32 | 21.20 | 6.01 | 0.0120 | 26.35 | 7.47 | 0.0189 |
| 64 | 29.91 | 8.47 | 0.0123 | 36.93 | 10.46 | 0.0191 |
| 128 | 41.62 | 11.79 | 0.0123 | 51.06 | 14.46 | 0.0191 |
| 256 | 57.12 | 16.2 | 0.0122 | 69.51 | 19.7 | 0.0189 |
| 512 | 77.39 | 21.9 | 0.0120 | 93.46 | 26.5 | 0.0186 |
| 1024 | 102.2 | 29.0 | 0.0115 | 122.7 | 34.8 | 0.0181 |
| | | | $\mu_{\infty} = 353$ | | | |
| | | | K = 0.0122 | $\mu_{\infty} = 353$ | | |
| | | | | K = 0.0190 | | |

Tab. 11. Benzyläthylbernsteinsäure.

| <i>v</i> | A. Schmp. 151° | | B. Schmp. 154° | | 100 m | 100 k |
|----------|----------------|---------|----------------------|-------|--------|-------|
| | μ_1 | μ_2 | μ | μ | | |
| 32 | — | — | — | — | — | — |
| 64 | 42.5 | 42.3 | 42.4 | 12.1 | 0.0261 | |
| 128 | 58.8 | 58.6 | 58.7 | 16.8 | 0.0264 | |
| 256 | 79.5 | 79.1 | 79.3 | 22.7 | 0.0260 | |
| 512 | 106.4 | 105.8 | 106.1 | 30.3 | 0.0258 | |
| 1024 | 138.0 | 136.7 | 137.4 | 39.3 | 0.0248 | |
| | | | $\mu_{\infty} = 350$ | | | |
| | | | K = 0.0262 | | | |

Die substituirten Bernsteinsäuren lassen sich nunmehr in folgende Reihe ordnen:

| $C_2H_2(COOH)_2$ + | K. | Schmp. |
|--|---------|------------------------|
| I. Bernsteinsäure ¹⁾ , H, H | 0.00665 | 180° |
| II. Aethylbernsteinsäure, H, C ₂ H ₅ | 0.0083 | 98° |
| III. Brenzweinsäure ¹⁾ , H, CH ₃ | 0.0086 | 112° |
| IV. Antidimethylbernsteinsäure, CH ₃ , CH ₃ | 0.0122 | 120° |
| V. Paradimethylbernsteinsäure, CH ₃ , CH ₃ | 0.0190 | 194° |
| VI. Methyläthylbernsteinsäure, CH ₃ , C ₂ H ₅ | 0.0206 | 168.5° |
| VII. Paradiäthylbernsteinsäure, C ₂ H ₅ , C ₂ H ₅ | 0.0245 | 192° |
| VIII. Benzyläthylbernsteinsäure, C ₇ H ₇ , C ₂ H ₅ | 0.0262 | 154° |
| IX. Antidiäthylbernsteinsäure, C ₂ H ₅ , C ₂ H ₅ | 0.0343 | 128° |
| X. Aepfelsäure ¹⁾ , H, OH | 0.0395 | ? |
| XI. Antiweinsäure, OH, OH | 0.060 | 140—143° |
| XII. Rechts-, Links-, Paraweinsäure, OH, OH | 0.097 | 170° bezw. 205—206° |

Wir behalten uns vor, nach Vervollständigung des Beobachtungsmaterials auf die schon jetzt auffallenden Beziehungen bei den geometrisch Isomeren zurückzukommen.

Merkwürdig erscheint, dass die beiden symmetrischen Dimethylbernsteinsäuren (Anti und Para) sich nicht wie die entsprechenden

¹⁾ Den letzten Publicationen W. Ostwald's entnommen. Zeitschrift für phys. Chemie III, 285, 370.

Diäthyl-, sondern wie die Dioxybernsteinsäuren verhalten. Wiederholte Controlbestimmungen ergaben indess immer dasselbe Verhältniss. Einen zwingenden Grund hieraus abzuleiten, um die Constitution der Diäthylsäuren anders anzunehmen, als dies früher von dem Einen von uns geschehen ist, vermögen wir nicht. Denn die Analogie der Schmelzpunkte, Löslichkeitsverhältnisse, sowie der gegenseitigen Umwandlungen scheint uns eine stärkere Stütze für die analoge Constitution, als dieses eine abweichende Verhalten in Bezug auf die Leitfähigkeit. Definitiv ist ja die »Construction« dieser Substanzen erst als aufgeklärt anzusehen, wenn eine derselben in optisch active Derivate gespalten wird. Die hierauf gerichteten eifrigen Bemühungen waren bis jetzt leider nicht erfolgreich. Während die Versuche, durch die Salze eine Spaltung herbeizuführen, wegen der lange Zeit erfordernden Krystallisationsvorgänge noch nicht zum Abschluss gekommen sind, haben die Untersuchungen, welche Hr. Dr. Meyer in dankenswerther Weise im hiesigen Laboratorium ausgeführt hat, kaum einen Zweifel gelassen, dass durch Pilzwirkung — analog der Zerlegung der Traubensäure und ähnlicher Körper — hier kein Zerfall der Moleküle herbeizuführen ist. Da Hr. Dr. Meyer die ihm als Botaniker interessante Seite dieser Frage anderweitig zu verfolgen gedenkt, so wollen wir hier nur noch mittheilen, dass durch zahlreiche Controlversuche festgestellt wurde: Die parasymmetrische Diäthylbernsteinsäure ist bei Anwesenheit der nothwendigen Salzgemische nicht ernährungstüchtig für: *Penicillium glaucum*, *Mucor mucedo*, *Bacillus subtilis* und *Saccharomyces cerevisiae*. Auch die Antisäure in gleichfalls vielfach variirten Concentrationen vermochte nicht das *Penicillium glaucum* zu ernähren. Nach monatelangen Versuchen wurden die ursprünglichen Säuren wieder aus den Versuchsfüssigkeiten isolirt. Dagegen verhindern beide Säuren das Wachstum und die Vermehrung des Pilzes nicht, wenn eine Substanz wie Ammoniumacetat zugesetzt wird. So lange von letzterem noch Antheile vorhanden sind, gedeiht die Vegetation reichlich. Später hält sie inne und schliesslich wird auch hier die ursprüngliche Säure wieder gefunden. Es ist dies insofern bemerkenswerth, als unseres Wissens bis jetzt die Spaltung durch Pilzthätigkeit nur geglückt ist bei Substanzen, welche die Hydroxyl- oder die Amidogruppe an Kohlenstoff gebunden enthalten. Da die Bernsteinsäure selbst nicht spaltbar sein wird, aber als ernährend bekannt ist, so werden die nächsten Versuche sich auf die Monomethylbernsteinsäure erstrecken. Bei letzterer scheint nach in allerletzter Zeit gemachten Beobachtungen das Cinchoninsalz besser zu krystallisiren, als bei den Dimethyl- und Diäthylbernsteinsäuren, so dass man hoffen kann, das Problem zu lösen: Substanzen mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen zu spalten, welche keine Hydroxyl- oder Amidogruppen enthalten.