

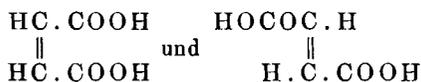
86. C. A. Bischoff: Beiträge zur Theorie der Anhydridbildung der substituirten Bernsteinsäuren.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.]

(Eingegangen am 27. Februar; mitgetheilt in der Sitzung vom 10. März vom Verfasser.)

Die theoretischen Ueberlegungen, welche mich veranlassten, das in den folgenden Abhandlungen geschilderte Gebiet der substituirten Bernsteinsäuren einer eingehenden Bearbeitung zu unterziehen, wollte ich ursprünglich erst nach Beendigung der ganzen Untersuchung mittheilen. Ich sehe mich indess durch die letzte Publication der HHrn. Auwers und V. Meyer¹⁾ veranlasst, schon jetzt die Grundzüge mitzuthemen, da es mir nicht unwahrscheinlich ist, dass die Genannten aus ihren Resultaten zu ähnlichen Schlüssen kommen werden, wie ich dieselben schon jetzt zu ziehen im Stande bin. Dem Wunsche der HHrn. Auwers und V. Meyer, etwas über die Anhydrisirung der substituirten Bernsteinsäuren zu erfahren, kann ich jedenfalls, wie die eine der folgenden Abhandlungen zeigt, entgegenkommen.

Ich möchte hierbei vorausschicken, dass es der Aeusserung dieses Wunsches nicht bedurft hätte, da ich mir selbst über die grosse Bedeutung gerade der Anhydridfrage von vornherein klar war und, wie die folgenden Entwicklungen zeigen werden, gerade diese Frage den Ausgangspunkt meiner theoretischen Betrachtungen bildet. Für heute beschränke ich mich auf die Besprechung der Anhydride der Fumar-säure-, Bernsteinsäure- und Lävulinsäurereihe. In Bezug auf die erste Gruppe kennen wir die Anschauungen von Hrn. Anschütz²⁾. Der Umstand, dass Fumar- und Maleinsäure beide als solche, aber nur in einer Anhydridform existiren, dass wir von der Pyrocinchon-säure und Xeronsäure nur die Anhydride kennen, kann vom Standpunkt der räumlichen Anschauung offenbar am besten so erklärt werden, dass einmal durch die von Hrn. Wislicenus betonte Configuration der Molekeln eine Annäherung der Carboxylgruppen stattfindet, wie sie in den beiden Formeln:



ihren Ausdruck findet. Zweitens aber ist unverkennbar der Einfluss der Methyl- und Aethylgruppen. Man deutet denselben offenbar so am richtigsten, dass man annimmt, der Ersatz von Wasserstoffatomen

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 102.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 254, 179.

durch diese Gruppen bedingt eine weitere Annäherung der Carbonylgruppen aneinander, welche letztere offenbar zusammenhängt mit der Verengerung der Entfernung der beiden doppelt mit einander gebundenen Kohlenstoffatome. Daraus kann gefolgert werden, dass der von den Hydroxylgruppen beanspruchte Platz innerhalb der Molekel nicht mehr vorhanden ist und dieselben zur Abspaltung von Wasser veranlasst werden.



Auch der Umstand, dass alle Bemühungen, die ich gemeinschaftlich mit Hrn. Voit anstellte, die isomere Pyrocinchonsäure zu gewinnen, vergeblich waren, kann aus der obigen Annahme erklärt werden. Ganz ähnliche Ueberlegungen ergeben sich für die Stilbengruppe, wie demnächst Hr. Walden mittheilen wird. Letzterer ist zur Zeit mit der Aufarbeitung des zweiten Diparanitrostilbens beschäftigt, welches sich neben dem von Hrn. Strakosch¹⁾ untersuchten hochschmelzenden Paradinitrostilben als niedriger schmelzendes Isomere bei der Ueberführung reinen Paranitrobenzylchlorids in das substituirte Stilben bildet.

Haben wir bei den Homologen der Maleinsäure den Einfluss der zwei Methyl- und Aethylgruppen auf die Wasserabspaltung kennen gelernt, so zeigt uns ein anderer Fall, dass auch beim Ersatz einer Methylgruppe durch eine Aethylgruppe innere Anhydrisirung veranlasst werden kann. Mein Freund M. Conrad²⁾ hat früher nachgewiesen, dass sich Lävulinsäure unzersetzt destilliren lässt und ich selbst war in der Lage zu zeigen, dass auch die α - und die β -Methylävulinsäuren³⁾ sich analog verhalten. Dagegen hat mein Freund L. T. Thorne⁴⁾ die merkwürdige Erfahrung gemacht, dass die α -Aethylävulinsäure beim Destilliren eine Molekel Wasser verliert und in ein Lacton übergeht. Späterhin wurden allerdings von L. Wolff (Ann. Chem. Pharm. 229, 249) Beobachtungen mitgetheilt, dass auch die Lävulinsäure bei sehr langsamer Destillation in lactonartige Körper übergeht, ebenso wie das Acetylproduct der Säure (vgl. Bredt, Ann. Chem. Pharm. 236, 225).

Trotzdem aber bleibt meiner Meinung nach der Unterschied der Ketonsäuren jedenfalls rücksichtlich der Leichtigkeit der Wasserabspaltung, des zeitlichen und quantitativen Verlaufes bestehend. Die für

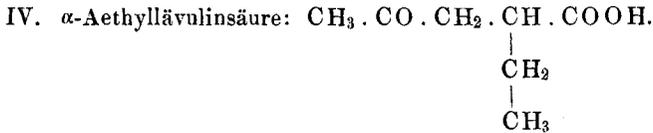
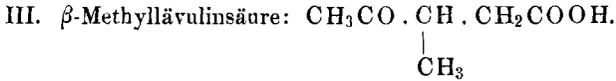
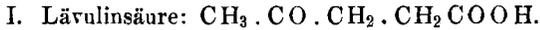
¹⁾ Diese Berichte VI, 328.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 188, 222.

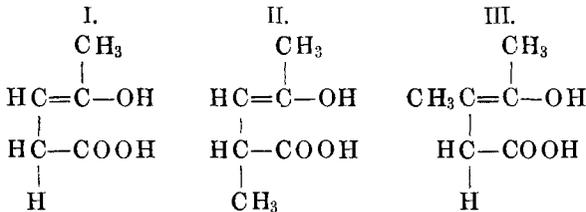
³⁾ Ann. Chem. Pharm. 206, 321, 332.

⁴⁾ Journal of the chemical Society 39, 336.

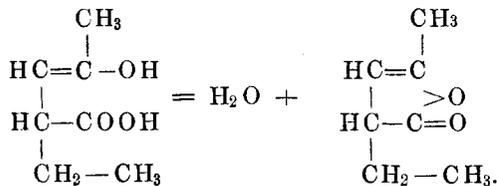
die genannten Körper geltenden Constitutionsformeln lassen den Grund dieser Verschiedenheit absolut nicht erkennen:



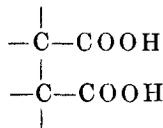
Denkt man sich aber die »Pseudoformen« mit der Gruppe $\text{HO} \text{C}=\text{C}-$ in ähnlicher Weise räumlich gelagert, wie dies Wislicenus für die γ -Oxysäuren bzw. die Lactone wahrscheinlich gemacht hat, so wird die Aehnlichkeit der Fälle mit denen der Fumar-säurereihe evident:



IV.



Im Falle IV. ist dann der Zuwachs der Methylengruppe gegenüber II. die Ursache, dass eine Annäherung der mit Sauerstoff verbundenen Kohlenstoffatome eintritt, als deren Folge die Wasserabspaltung anzusehen ist. Ausserordentlich nahe liegt nun die Ausdehnung dieser Betrachtung auf die Bernsteinsäuren. Enthalten doch gerade diese den hier wichtig erscheinenden Complex:



Der Schluss, welcher aus diesen Erörterungen gezogen werden kann, ist der Beweisführung durch das Experiment zugänglich. Die Anhydridbildung muss um so leichter erfolgen, je grösser die Anzahl, oder je grösser der Atomcomplex der für Wasserstoff eintretenden Gruppen ist. In wie weit die bis jetzt angestellten Versuche eine Uebereinstimmung mit dieser Forderung zeigen, ist aus der Abhandlung: »Ueber Umlagerungen und Anhydridbildung der substituirten Bernsteinsäuren« ersichtlich. Bei den geometrisch-isomeren Säuren wird der Fall allerdings complicirt durch die Umlagerungen, welche bei der Anhydrisirung durch Hitze stattfinden. Analoge Verhältnisse finden wir bei den Imiden und Anilinderivaten, welche insbesondere bei den *s*-Dimethylbernsteinsäuren studirt sind. Giebt man nun zu, dass der Ersatz von Wasserstoff durch Alkylgruppen eine Verkürzung der relativen Abstände der Kohlenstoffatome von einander zur Folge hat und dass desswegen die Hydroxylgruppen sich zur Abspaltung von Wasser gezwungen sehen, so drängt sich die Frage auf, ob letztere nicht dadurch bedingt ist, dass die betreffenden Atome Wasserstoff und Hydroxyl bei der intermolecularen Bewegung sich gegen einander stossen und dann unter Vereinigung zu HOH reagiren. Diese Stösse werden mit der Zunahme der Energie (äussere Wärmezufuhr) zahlreicher, und damit im Einklang steht die Beobachtung, dass die Anhydridbildung sich bei Temperaturen vollzieht, die je nach der Anordnung der in der Säuremolekel vorhandenen Reste wechseln. Wie weit hier der Einfluss des Druckes reicht, soll später erörtert werden, wenn die für diese Untersuchung mit besonders günstigen Eigenschaften ausgestatteten benzylirten Bernsteinsäuren eingehender erforscht sind.

87. C. A. Bischoff: Ueber die Aufhebung der freien Drehbarkeit von einfach verbundenen Kohlenstoffatomen.

(Eingegangen am 27. Februar; mitgetheilt in der Sitzung vom 10. März vom Verfasser.)

Die Verfolgung des in der vorhergehenden Abhandlung angedeuteten Gedankenganges hat eine wichtige Consequenz. Es tritt nämlich die Frage auf: was geschieht, wenn unter den erwähnten Verhältnissen die Alkylgruppen gegeneinander stossen? Offenbar werden sie dann in ihren Schwingungen irritirt, mit andern Worten: es ist anzunehmen, dass die Häufung der Alkylgruppen die Schwingungen einschränkt. Veranschaulicht man sich dieses an Modellen,