

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 intermolekularen 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,

so kommt man zu der Wahrnehmung, dass hierbei unter gewissen Umständen zwei Systeme, die man seither als frei drehbar (rotationsähnlich) um eine Axe angenommen hat, nur noch bis zu einer gewissen Grenze drehbar sind (rückläufige Bewegungen). Configurationen, welche nach den seitherigen Anschauungen identisch sind, weil sie durch einfache Drehung des einen Systems gegen das andere ineinander übergeführt werden konnten, sind hier nicht mehr identisch, sondern stellen Configurationssymbole für zwei Körper dar, welche sich in ihren Eigenschaften in ähnlicher — vielleicht nicht ganz so prägnant hervortretender — Weise, wie geometrisch isomere Verbindungen von einander unterscheiden müssen. Man kommt so zu dem Begriff einer neuen Art von Isomerie, welche eine ähnliche ist, wie sie sich Riecke und V. Meyer bei der Aufstellung ihrer geistreichen Hypothese über die Dipole gedacht haben. Während aber die Genannten das Hauptgewicht für die Aufhebung der »freien Drehbarkeit« auf den chemisch-differenten Charakter und die daraus resultirende Anziehung der betreffenden substituierenden Radicale legen, sehe ich den Hauptgrund in der Raumerfüllung der Radicale und in der durch diese bedingten Verkürzung der Entfernung der Kohlenstoffatome von einander. Am Modell, welches man am besten in der Weise herstellt, dass man festen Draht so zusammenlöthen lässt, wie die Axen eines Tetraeders zu denken sind, erkennt man ohne weiteres, dass, sofern die Drehbarkeit der einzelnen Tetraederaxen an den gemeinschaftlichen Berührungsstellen durch Zuhilfenahme von Hülsen erreicht wird, eine sehr geringe Verkürzung der die einfache Bindung darstellenden Axen genügt, um z. B. für eine Aethyl-dimethylbernsteinsäure auch bei gleicher Reihenfolge der Radicale am asymmetrischen Kohlenstoffatom zwei Formen zu fixiren. Die lebendige Kraft der Eigenbewegung der Atome innerhalb der Molekel genügt hier nicht, um den Widerstand zu überwinden, welcher sich der Drehung der einen Form in die andere durch den Anprall der Atomcomplexe aneinander entgegensetzt. Wird Energie zugeführt, dann können die Stösse so lebhaft werden, dass der Widerstand überwunden und unter Vergrößerung der Entfernung der Kohlenstoffatome von einander (unter dem Einfluss der Wärme) der Uebergang der einen Form in die andere sich vollzieht: chemisch ausgedrückt: »Umlagerung in der Wärme«. Hier hätten wir also Fälle, bei welchen dynamische Verhältnisse die Existenz von seither nicht vermutheten Isomerien voraussehen liessen und ich möchte für diese Isomeriefälle den Namen einführen, welchen Herr Geheimrath N. N. Beketow vorgeschlagen hat, als ich die gegebenen Erläuterungen am 29. Dezember a. St. auf dem VIII. Congress russischer Naturforscher in St. Petersburg gelegentlich meines Vortrages über die trisubstituirten Bernsteinsäuren zur Erklärung der bei diesen Säuren gemachten Beobachtungen herbeizog: **dynamische Isomerie.**

Die aus meinen Ueberlegungen gezogenen Schlüsse haben zur Voraussetzung, dass die fünf als Schwingungscentren gedachten Kohlenstoffatome (in den Figuren I und II mit 1, 2, 3, 4, 5 bezeichnet) so in einer Ebene liegen, dass die Schwingungsaxen 1—2, 2—3, 3—4, 4—5 zu einander wie die Seiten eines Pentagons geneigt sind. Denkt

Fig. I.

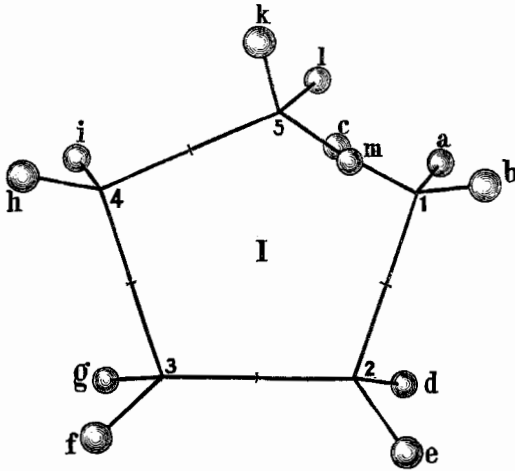


Fig. III.

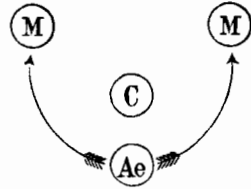


Fig. II.

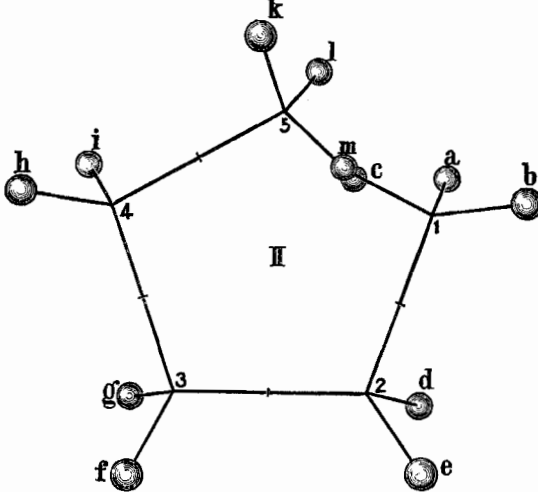
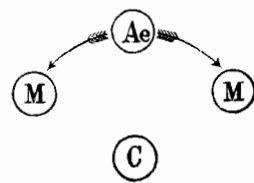


Fig. IV.

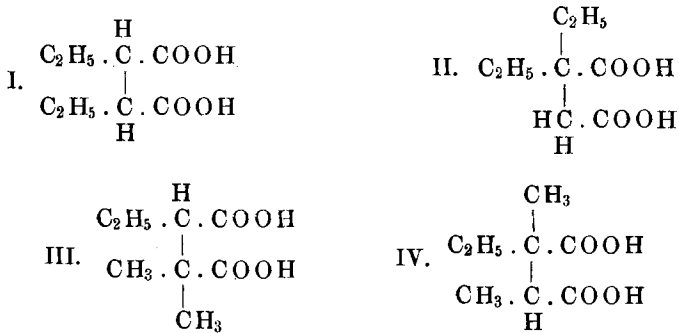


man sich die mit Buchstaben bezeichneten Kugeln als Wasserstoff, so stellen die beiden Symbole zwei Schwingungsphasen des symmetrischen Aethylmethyläthans dar: in Fig. I *c* hinter *m*; II: *m* hinter *c*. Er-

setzen wir e oder d , f oder g durch Carboxyle, so haben wir die geometrisch isomeren Aethylmethylbernsteinsäuren. Substituieren wir für g oder f und für e ein Carboxyl, aber für d ein Methyl: so erhalten wir (unabhängig vom Einfluss des asymmetrischen Kohlenstoff-atomes) die beiden Symbole für die dynamisch-isomeren Aethyldimethylbernsteinsäuren. Letztere, von der Seite in Fig. III und IV dargestellt, lassen erkennen, dass im Falle III Aethyl (Ae) zwischen den beiden Methylgruppen (M, M) schwingend entfernt von Carboxyl (C) ist, im Falle IV Aethyl, dem Carboxyl nahe, eine längere Schwingungsbahn zwischen den beiden Methylen besitzt. Der Deutlichkeit wegen sind die übrigen für diesen Fall nicht wichtigen Gruppen in der Zeichnung weggelassen. Welche der beiden im Folgenden erwähnten Aethyldimethylbernsteinsäuren dem Symbol III und welche Nr. IV entspricht, kann zur Zeit mit Sicherheit nicht angegeben werden.

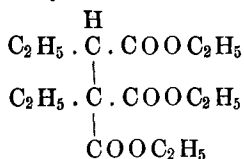
Ich gehe nun dazu über, die beobachteten Isomeriefälle zu besprechen, welche die Veranlassung zu den mitgetheilten Ueberlegungen waren.

Ich hatte früher darüber berichtet, dass bei der Verseifung des Aethylbutenyltricarbonsäureesters ausser den beiden nach der van 't Hoff'schen Theorie erwarteten symmetrischen Diäthylbernsteinsäuren (von mir als »Para«- und »Anti«- bezeichnet) noch eine dritte gut krystallisirende Säure aufgefunden wurde. Letztere gab bei der Analyse Zahlen, welche ebenfalls sehr gut für die Formel $C_8H_{14}O_4$ stimmten. Die Substanz zeigte einen andern Schmelzpunkt, andere Krystallformen als die genannte Para- und Antisäure und schien kein Gemisch der beiden Isomeren darzustellen. Um zunächst dem Einwand zu begegnen, dass hier, statt der symmetrischen Diäthyl-, asymmetrische oder Aethyldimethylbernsteinsäure vorläge:

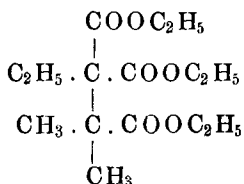


habe ich die zu den Säuren II und III führenden Reactionen durchgeführt, während allerdings die Säure Nr. IV bis jetzt fehlt. Letztere scheint mir indess von keiner Bedeutung für diese Frage zu sein, da

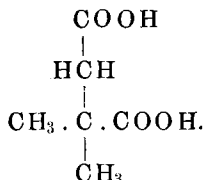
man ganz eigenthümliche Umlagerungen annehmen musste, wenn sich diese Säure aus Aethylbutenyltricarbonsäureester bilden sollte:



Nach meinen Versuchen (s. u.) ist die Annahme, die Säure sei nach der Formel II zusammengesetzt, ausgeschlossen. In Betreff der Säure III aber waren eigenartige Beobachtungen gemacht worden. Ich hatte zuerst Herrn Mintz beauftragt, den Isobutenyltricarbonsäureester zu äthyliren:



Die Reaction verlief anscheinend normal. Die Analyse dieses dreibasischen Esters gab allerdings etwas zu niedrige Werthe, aber wir hatten früher auch bei anderen hochsiedenden dreibasischen Estern ähnliche Erfahrungen gemacht und schritten daher zur Verseifung. Aus dem Säuregemisch — denn ein solches lag unzweifelhaft vor — liess sich am leichtesten zuerst eine Säure vom Schmelzpunkt 137° isoliren und das war derselbe Schmelzpunkt, den wir bei der dritten Diäthylbernsteinsäure beobachtet hatten¹⁾. Bei der Analyse stellte sich jedoch heraus, dass die neue Säure um C₂H₄ ärmer war, als nach ihrer Entstehung aus dem obigen Ester erwartet werden konnte. Bei eingehender Untersuchung und Aufarbeitung grösserer Mengen gelang es dann, die Identität dieser Säure mit der asymmetrischen Dimethylbernsteinsäure (Schmelzpunkt 139—140°) nachzuweisen:



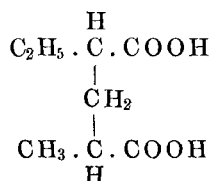
Die Erklärung dieser Erfahrungen ist offenbar darin zu suchen, dass der Isobutenyltricarbonsäureester nicht vollständig äthylirt war. Aehnliche Erfahrungen haben wir in der Folge wiederholt zu machen

¹⁾ Diese Berichte XXI, 2109.

Gelegenheit gehabt. Es wurde nun der umgekehrte Weg eingeschlagen: Malonsäureester zuerst äthylirt und dann der Rest des Bromisobuttersäureesters eingeführt. Hier entstand der erwartete Ester, dessen Formel oben steht. Bei der Verseifung resultirte jedoch hier keine Säure vom Schmp. 137 bzw. 139 bis 140°, sondern wir erhielten zu unserer grossen Ueberraschung zwei neue isomere Säuren, welche die Schmp. 105° und 63° besaßen. Von einer Identificirung mit der dritten symmetrischen Diäthylbernsteinsäure konnte daher keine Rede sein und letztere blieb unerklärt. Unerklärlich war aber ferner das Auftreten einer zweiten Aethyl-dimethyl-bernsteinsäure. Wohl enthält diese Säure ein asymmetrisches Kohlenstoffatom, aber die deswegen zu erwartenden beiden Isomeren müssen nach allem, was wir über derartige Substanzen aus zahlreichen Fällen wissen, optisch activ sein, gleiche Schmelzpunkte und gleiche Löslichkeit besitzen, und das war hier nicht der Fall.

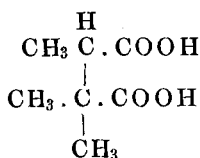
Der nächste Einwand, den ich mir stellte und in meiner letzten Publikation¹⁾ schon andeutete, war der, dass hier gar keine Bernsteinsäure vorlag, sondern die eine Modification als eine substituirte Glutarsäure aufzufassen sei. Mit dieser Annahme würde man aber zu folgenden Schlüssen kommen:

1. Aethylmethylglutarsäure, von der nach den neuesten Erfahrungen Zelinsky's an den symmetrischen Dimethyl- und Diäthylglutarsäuren zwei Isomere existiren müssen, müsste bei 105° oder bei 63° schmelzen.

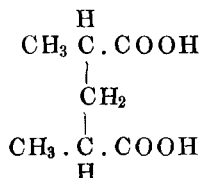


2. Die dritte *s*-Diäthylbernsteinsäure müsste dann mit einer der beiden identisch sein, sie schmilzt aber bei 137°.

3. Es müssten bei der Darstellung der Trimethylbernsteinsäure die beiden Dimethylglutarsäuren²⁾ entstehen:



Schmp. 105°.

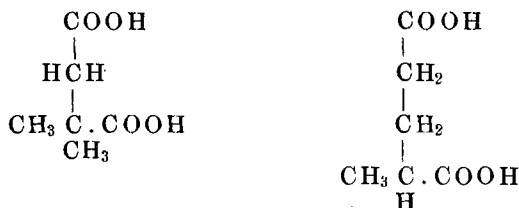


Schmp. 128° und Schmp. 102 bis 104°.

¹⁾ Diese Berichte XXII 3180.

²⁾ Vgl. Zelinsky, diese Berichte XXII 2826.

4. Findet eine analoge Reaction beim Isobutenyltricarbonsäureester selbst statt, so war hier neben *as*. Dimethylbernsteinsäure (Schmp. 140° I) zu erwarten α -Methylglutarsäure (Schmp. 76° II).



5. Es durften die beiden Aethyldimethylbernsteinsäuren Schmp. 105 und Schmp. 63° nicht durch einfache Reactionen in einander überführbar sein, da man bis jetzt noch nie den Uebergang einer Bernsteinsäure in eine Glutarsäure und umgekehrt die Verwandlung einer Glutarsäure in eine Bernsteinsäure beobachtet hatte.

Die Forderung des ersten Satzes, die Synthese der Aethylmethylglutarsäure haben wir noch nicht durchgeführt, doch ist dieselbe nach Verständigung mit meinem Freunde M. Guthzeit auf dem von diesem vorgeschlagenen Weg aus dem Carboxyglutaconsäureester in Angriff genommen.

Der 2. Punkt zerfällt in sich aus den sub 1 und 2 gemachten Schmelzpunktsangaben.

Ueber die Ergebnisse der Erforschung des 3. Punktes ist das Nähere unten bei der Trimethylbernsteinsäure mitgeteilt. In Betreff des vierten Schlusses schien es zunächst, als ob derselbe in der That den gemachten Beobachtungen entspräche. Ich erwähne, dass lange Zeit, in Folge der Arbeit von Tate¹⁾, die bei 74° schmelzende Säure als asymmetrische Dimethylbernsteinsäure galt, bis Leuckart²⁾ die letztere aus Malonsäureester darstellte und ihren Unterschied von der Tate'schen Säure nachwies. Was war nun die Tate'sche *as*-Dimethylbernsteinsäure? Der Schmelzpunkt lag sehr nahe dem der α -Methylglutarsäure³⁾ (76°) und ich glaube in der That, dass Tate's Säure nichts anders als diese war. Wir konnten indess bei der Wiederholung der Versuche lediglich Leuckart's Angaben, die ja später schon durch Barnstein wie Levy und Engländer bestätigt worden sind, wiederum bekräftigen, da wir die α -Methylglutarsäure (Schmp. 76°) in keiner Fraction aufzufinden vermochten.

Bedenkt man aber, dass Tate seiner Zeit den Bromisobuttersäureester nach der alten Methode (Erhitzen unter Druck) dargestellt

¹⁾ Inaug.-Diss., Würzburg 1882.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 2344.

³⁾ Wislicenus und Limpach, Ann. Chem. Pharm. 192, 134.

hatte und über die Reinheit desselben keine Angaben macht, so kann man sich der Ueberzeugung nicht verschliessen, es sei der gebromte Ester Tate's wesentlich α -Bromisobuttersäureester gewesen, was durch die Entstehung der β -Methylglutarsäure ohne weiteres erklärlich wird.

Am einfachsten war endlich der Punkt 5 aufzuklären und wie wir weiter unten mittheilen, gelingt in der That die Ueberführung der beiden Aethyldimethylbernsteinsäuren in einander auf demselben Weg, auf welchem ich die geometrisch isomeren Dimethyl- und Diäthylbernsteinsäuren in einander verwandelt habe: Die höher schmelzende geht beim Erhitzen für sich unter Anhydridbildung glatt in die niedrig schmelzende über; die niedrig schmelzende wird beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohre in die hochschmelzende zurückverwandelt. Allerdings ist der quantitative Verlauf hier insofern ein anderer, als sich früher als bei den Dimethyl- und Diäthylbernsteinsäuren ein Gleichgewichtszustand herstellt. Anderweitige Zersetzungsproducte, Gase u. s. f. sind aber auch hier nicht zu beobachten.

Meine Theorie lässt die Existenz analoger Verhältnisse für die Propyldimethyl-, Isopropyldimethyl- und Benzoyldimethylbernsteinsäure voraussehen. Die Versuche über die beiden ersteren sind noch nicht so weit gediehen, dass darüber berichtet werden kann, dagegen haben wir die bei der Benzoyldimethylbernsteinsäure gemachten Erfahrungen weiter unten zusammengestellt.

Die weitere Verfolgung der erwähnten dynamischen Verhältnisse wird sich zunächst zu erstrecken haben auf die experimentelle Prüfung durch Synthesen von Pinakonen, einbasischer Säuren, Oxysäuren und Ketonen, welche an zwei benachbarten Kohlenstoffatomen zwei Methyl- und eine Aethylgruppe gebunden enthalten. Ferner hoffe ich auch über die Ursachen der Umlagerungen näheres zu erfahren. Die in den letzten Tagen bei der Synthese des Propyl- und Isopropylisobutenyltricarbonsäureesters gemachten Erfahrungen in Bezug auf den quantitativen Verlauf der Bildung der beiden Körper lassen sich ebenfalls sehr gut durch die entwickelte Theorie erklären, wie ich demnächst weiter ausführen werde.