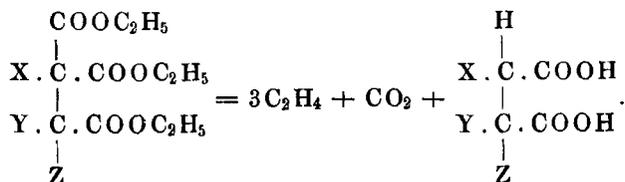


88. C. A. Bischoff: Uebersicht der Methoden zur Gewinnung von mono-, di- und trisubstituirten Bernsteinsäuren aus Malonsäureester.

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

Die von mir früher ausgearbeitete Methode der Darstellung der Bernsteinsäure aus Malonsäureester¹⁾ lässt sich mit Erfolg ausdehnen auf die Gewinnung der mono-, symmetrisch und asymmetrisch di-, sowie der trisubstituirten Bernsteinsäuren. Da aus Versuchen, die ich früher schon gemeinschaftlich mit Voit²⁾ und Hjelt mitgetheilt habe, hervorging, dass die symmetrischen Dimethyl- und Diäthyl-Bernsteinsäuren in zwei isomeren Modificationen existiren, welche durch die Structurtheorie nicht erklärt werden können, schien es mir nöthig zuzusehen, ob auch bei anderen Substitutionsproducten der Bernsteinsäure ähnliche Verhältnisse obwalten. Es war zu diesem Behufe nothwendig, auch einige der früheren Arbeiten nachzumachen und bei der Aufarbeitung der Säuren möglichst quantitativ zu verfahren, um schliesslich mit Sicherheit sagen zu können, wie viele Isomeren werden nach meiner Methode erhalten? Die zweite, leichtere Aufgabe war die, festzustellen, ob die so erhaltenen Säuren unter gewissen Umständen eine sogenannte Umlagerung erleiden.

Die Methode, welche ich im Verein mit mehreren Schülern zur Lösung des erateren Problems ausgearbeitet habe, besteht in Folgendem: Sämmtliche bei der Rectification der als Ausgangsmaterial dienenden substituirten Aethenyltricarbonsäureester erhaltenen Fractionen wurden mit Schwefelsäure (ein Theil concentrirte Säure und ein Theil Wasser, zwei Theile Ester) in Rundkolben am Steigrohr mittelst eines cylindrischen Asbestluftbades so lange auf 150—170° C. erhitzt, bis eine Probe der Reactionsmasse in Alkali ohne Rückstand löslich war. Die Verseifung wurde meist nach sehr kurzer Zeit erreicht. Der chemische Process bestand hierbei lediglich in der Abspaltung von Kohlensäure und Aethylen:



¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 214, 44.

²⁾ Diese Berichte XX, 2988, XXI, 2090, XXII, 389.

Das Reactionsproduct, das manchmal durch kleine Kohlenpartikelchen dunkel gefärbt war, wurde mit suspendirtem Baryt bis zur vollständigen Ausfällung der Schwefelsäure digerirt. Dann wurde heiss filtrirt und der Rückstand wiederholt mit Wasser ausgekocht, zuletzt mit Aether extrahirt. Die vereinigten Filtrate wurden abdestillirt, die mit den Wasserdämpfen übergegangene Säuremenge durch Titration in einem aliquoten Theile des Destillates ermittelt und dabei constatirt, dass keine einzige der erhaltenen Bernsteinsäuren in nennenswerther Menge mit Wasserdämpfen flüchtig ist. Die zurückgebliebene concentrirte wässrige Lösung schied in den meisten Fällen im Exsiccator farblose Krystallmassen aus, die dann der fractionirten Krystallisation aus verschiedenen Lösungsmitteln unterworfen wurden. Hierbei boten einige Säuregemische unbeschreibliche Schwierigkeiten. Andere wiederum gaben Oele, welche nur nach sehr langem Verweilen in der Kälte, oder im Vacuum zum Krystallisiren gebracht werden konnten.

Eine Modification der soeben beschriebenen Verseifungsmethode musste bei den benzylsubstituirtten Bernsteinsäuren angewendet werden, da die benzylirten Aethenyltricarbonsäureester durch Säuren nur sehr schwierig verseift werden. Hier bediente ich mich nach den bei der Dibenzylmalonsäure gemachten Erfahrungen¹⁾ des alkoholischen Kalis. Nach vollendeter Verseifung wurde neutralisirt, mit Aether ausgeschüttelt, angesäuert, bis Tropäolinreaction eintrat und sodann zunächst die ausgeschiedenen rohen Säuren getrennt und die Filtrate mit Aether ausgezogen. Da die mit Aether bis zur Erschöpfung behandelten Salzmassen beim Erhitzen keinen Gehalt an organischer Substanz erkennen liessen, so war anzunehmen, dass auch hier die quantitative Gewinnung aller überhaupt entstandenen organischen Säuren geglückt war.

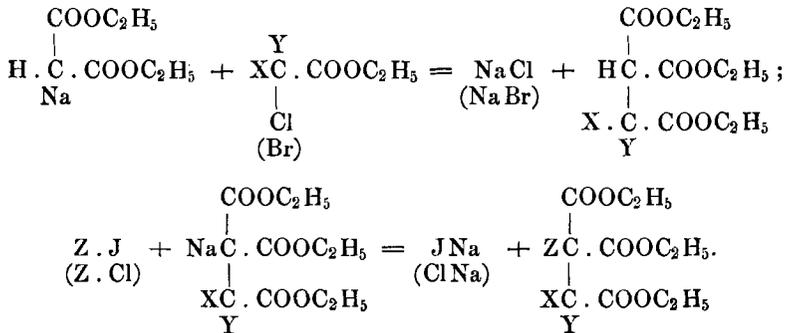
Zur Lösung der zweiten Frage, der eventuellen Umlagerung, wurden drei Versuchsreihen angestellt: 1. wurden die Säuren im Oelbad auf die Temperatur erhitzt, bei welcher sie Anhydride bilden, das Wasser abdestillirt, das zurückbleibende Anhydrid lange Zeit im geschmolzenen Zustande erhalten, dann durch Destillation rectificirt und durch Erhitzen mit Wasser in die Säure zurückverwandelt; ich nenne die hierbei vorgekommenen Umlagerungen solche »durch Anhydrisirung«; 2. wurden die Säuren im Einschmelzrohr auf dieselbe Temperatur erhitzt, so dass das bei der Dissociation eventuell gebildete Wasser nicht entweichen konnte, und 3. wurden die Säuren mit Salzsäure (spec. Gew. 1.1452) im Einschmelzrohr auf die unten speciell angegebenen Temperaturen erhitzt. Da das Erhitzen mit Wasser unter Druck in ähnlichem Sinne wirkte, aber zur vollständigen Umlagerung eine viel grössere Zeit erforderlich ist, so wurde diese

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 239, 100.

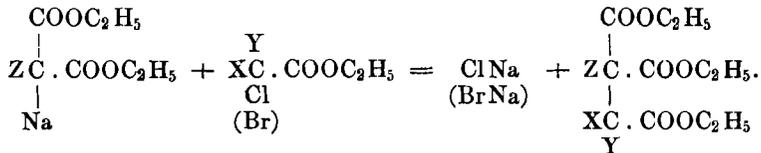
Methode nur in wenigen Fällen angewendet. Ich nenne deswegen die hierher gehörige Umlagerung der Kürze wegen »durch Erhitzen mit Säuren«.

Die Gewinnung der dreibasischen Ester vollzog sich nach folgenden Gleichungen:

Methode I.



Methode II.



Da von vornherein nicht zu entscheiden war, ob die auf den beiden Wegen erhaltenen Ester wirklich identisch sein würden, habe ich gemeinschaftlich mit Hrn. Assistent Walden die corrigirten Siedepunkte, specifischen Gewichte und Brechungsexponenten, letztere im Abbeschen grossen Totalrefractometer bestimmt.

Ich gehe nun zu der Beschreibung der einzelnen Versuche über, möchte zuvor aber meinem Privatassistenten Hrn. G. Ludwig meinen besten Dank für seine werthvolle Hilfe abstaten.