

89. C. A. Bischoff und A. von Kuhlberg: Ueber Methyl-, Aethyl- und unsymmetrische Dimethylbernsteinsäure.

(Eingegangen am 27. Februar; mitgeteilt in der Sitzung vom 10. März von Hrn. C. Bischoff.)



(aus Natriummalonsäureester und Chloressigester).

Bei Anwendung von 46 g Natrium trat neutrale Reaction nach 2stündigem Erwärmen im Wasserbade ein.

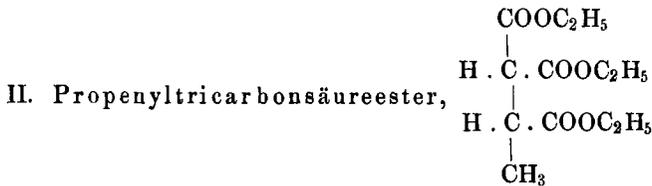
Ausbeute: 181 g zwischen 265—285° aufgefangen, corr. Siedepunkt 278.3° C.

$d = \text{spec. Gewicht bei } 20^\circ \text{ reducirt auf Vacuum und Wasser von } 4^\circ: 1.0952.$

$n = \text{Brechungsvermögen bei } 20^\circ \text{ für D: } 1.4315.$

$D = \text{Dispersionablesung: } 36.7.$

Die Verseifung, welche lediglich zu der bekannten Bernstein-säure führte, ist früher <sup>1)</sup> schon beschrieben worden.



(aus Natriummalonsäureester und  $\alpha$ -Brompropionsäureester (Siedepunkt 160—165°)).

Bei 20 g Natrium nach einstündigem Kochen neutrale Reaction.

Ausbeute: 141.5 g zwischen 260—272° aufgefangen, corr. Siedepunkt 270.3° C.

$d$  (wie oben) = 1.0698;  $n = 1.4288$ ;  $D = 36.7.$

Die Verseifung zu Methylbernsteinsäure = Brenzweinsäure ist früher <sup>2)</sup> schon beschrieben worden.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 214, 44.

<sup>2)</sup> loc. cit. S. 57.



(aus Natriummethylmalonsäureester und Chloressigester).

Neutrale Reaction bei 12 g Natrium nach kurzem Erwärmen.

Ausbeute: 48 g zwischen 265—280° C. (dreimalige Rectification),  
corr. Siedepunkt 273.5° C.

$d = 1.0770$ ;  $n = 1.4311$ ;  $D = 36.4$ .

Analyse:

	Theorie	Gefunden
H	7.7	7.6 pCt.
C	55.4	55.3 »

Verseifung mit Schwefelsäure. Hauptmenge:

Methylbernsteinsäure, Schmp. 112°. Geringe Mengen von  
Bernsteinsäure.

#### IV. Methyläthyltricarbonsäureester

(aus Natriumäthyltricarbonsäureester und Jodmethyl<sup>1)</sup>).

Bei 6.3 g Natrium nach 20 Stunden noch nicht neutral.

Zur Neutralisirung verbraucht 5.0 ccm  $\frac{n}{1}$  Salzsäure. Es war  
also 0.115 g Natrium nicht umgesetzt worden.

Ausbeute (dreimalige Rectification mit Zincke'schem Thermo-  
meter ganz im Dampf): ( $b = 765.4$  mm).

240—265° : 4 g	277—279° : 4.6 g	288—290° : 2.3 g
265—267° : 0.4 g	279—280° : 5.0 g	290—300° : 2.2 g
267—270° : 1.2 g	280—282° : 2.3 g	300—310° : 3.6 g
270—273° : 1.2 g	282—284° : 2.8 g	über 310° : 3.0 g
273—275° : 1.2 g	284—286° : 1.7 g	40.1 g
275—277° : 2.7 g	286—288° : 1.9 g	

Corr. Siedepunkt 273.5°.

$d = 1.0767$ ;  $n = 1.4311$ .

Analyse:

	Theorie	Gefunden	
H	7.7	7.6	7.5 pCt.
C	55.4	55.1	55.1 »

Verseifung: I. Fraction: 240—280°: Methylbernsteinsäure,  
Schmp. 112°.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 2113.

II. Fraction: 280—290°: Methylbernsteinsäure, Schmp. 112°  
(geringe Menge höher schmelzender Krystalle, Schmp. 120—123°).

III. Fraction: 290—320°: Gemenge von Methylbernsteinsäure  
und Bernsteinsäure.

#### V. Methyläthyltricarbonsäureester

(aus Natriumäthyltricarbonsäureester und Chlormethyl).

Bei 6.1 g Natrium nach 27stündigem Kochen noch alkalisch, ver-  
braucht 21 ccm  $\frac{n}{1}$  Salzsäure = 0.483 g Natrium. Es waren also nur  
5.6 g in Reaction getreten.

Ausbeute (nach dreimaliger Rectification mit Zincke'schem Ther-  
mometer ganz im Dampf): bei 777.5 mm:

240—260° : 5.5 g	274—276° : 3.5 g	280—282° : 1.0 g
260—270° : 4.0 g	276—278° : 4.7 g	282—285° : 0.7 g
270—272° : 3.0 g	278° : 5.0 g	285—295° : 3.0 g
272—274° : 2.5 g	278—280° : 1.2 g	34.1 g

Verseifung: Methylbernsteinsäure (Hauptmenge) und Bern-  
steinsäure, die am besten durch Benzol getrennt werden.



(aus Natriummalonsäureester und  $\alpha$ -Brombuttersäureester).

Bei 46 g Natrium nach einstündigem Kochen neutral.

Ausbeute: 377 g zwischen 272—279° bei 761.1 mm, corr. Siede-  
punkt 278.0°.

$d = 1.0583$ ;  $n = 1.4321$ ;  $D = 36.5$ .

Verseifung<sup>1)</sup>: Aethylbernsteinsäure, Schmp. 98° C.



(aus Natriummalonsäureester und  $\alpha$ -Bromisobuttersäureester).

Bei 46 g Natrium nach 9stündigem Kochen neutral.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXII, 1818.

Ausbeute nach dreimaliger Rectification bei 767.0 mm:

210—220° : 7.0 g	270—275° : 78.5 g
220—230° : 6.5 g	275—277° : 92.0 g
230—240° : 6.5 g	277—279° : 44.0 g
240—250° : 9.0 g	279—281° : 19.0 g
250—260° : 8.5 g	281—283° : 17.0 g
260—265° : 3.0 g	dazu noch zwischen
265—270° : 35.0 g	270—280° : 10.0 g
	336.0 g

Corr. Siedepunkt 277.3°.

$d = 1.0607$ ;  $n = 1.4325$ ;  $D = 36.6$ .

Verseifung mit Schwefelsäure:

I. Fraction: 200—220°: Schmelzpunkt des Krystallgemisches: 120—130°. Trennung durch Wasser: a) erste Ausscheidungen: Schmp. 137—140°, daraus isolirt as. Dimethylbernsteinsäure, Schmp. 140°; b) aus den Mutterlaugen geringe Mengen: Schmelzpunkt ungefähr 118—124°.

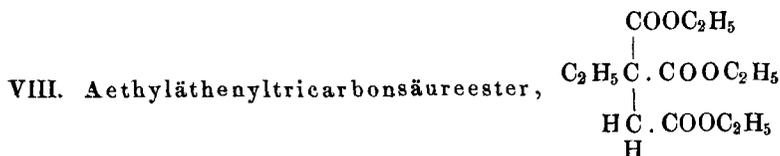
II. Fraction: 220—240°: Krystallgemisch: Schmp. 110—125°. A) Trennung durch Wasser: a) Schmp. 135—137° (daraus die as. Dimethylbernsteinsäure, Schmp. 140°; b) Schmp. 112—119°, aus letzterer Fraction konnten durch Benzol Antheile vom Schmp. 99—112° isolirt werden. Denselben Schmelzpunkt zeigten die aus den letzten wässrigen Mutterlaugen von A ausgeschiedenen Antheile.

III. Fraction: 240—270°: Systematische Trennung mit Chloroform und Ligroin, Benzol und Wasser ergab zuletzt, d. h. nachdem die Schmelzpunkte der Gemische sich nicht mehr änderten oder die Mengen durch die Zerlegung in die vielen Fractionen zu gering wurden: a) as. Dimethylbernsteinsäure, Schmp. 140° und b) Antheile, die leichter löslich waren und zwischen 118—125° der Hauptmenge nach schmolzen.

IV. Fraction, 270—284°: Schmelzpunkt der rohen Krystalle: 120—130°, daraus as. Dimethylbernsteinsäure vom Schmelzpunkt 140°. Die leichter löslichen Antheile zeigten die Schmelzpunkte 133—135—137°.

Bei Neudarstellungen des Esters wurden die Intervalle, innerhalb welcher die einzelnen Fractionen aufgefangen wurden, anders gewählt. Die daraus isolirten Säureantheile zeigten aber wesentlich dieselben Erscheinungen wie sie sub I—IV beschrieben sind.

Obwohl alle Mutterlaugen bis zum letzten Tropfen aufgearbeitet wurden, konnten wir die Methylglutarsäure (Schmp. 76°) nicht finden. Die Natur der in den Antheilen, Schmp. 112—119° und 118—125°, enthaltenen Säure hoffen wir noch aufklären zu können.



(aus Natriumäthylmalonsäureester und Chloressigester).

Bei 23 g Natrium neutrale Reaction nach sehr kurzer Zeit.

Ausbeute:  $b = 748.5$  mm:

220—250°:	32 g
250—270°:	42.8 g
270—290°:	57.8 g
	132.6 g

Corr. Siedepunkt 281.8° C.

$d = 1.0690$ ;  $n = 1.4341$ ;  $D = 36.7$ .

Verseifung mit Schwefelsäure: Aethylbernsteinsäure, Schmelzpunkt 98°, in allen drei Fractionen in steigender Menge.

#### IX. Aethyläthyltricarbonsäureester

(aus Natriumäthyltricarbonsäureester und Jodäthyl).

Bei 4.6 g Natrium sofort neutrale Reaction.

Ausbeute: 33 g zwischen 275—290° bei 755 mm.

Corr. Siedepunkt 281.3°.

$d = 1.0656$ ;  $n = 1.4338$ .

Analysen:

	Theorie	Gefunden	
H	8.0	7.8	7.8 pCt.
C	56.9	57.0	56.8 »

Verseifung mit Schwefelsäure: Aethylbernsteinsäure, Schmelzpunkt 98°.